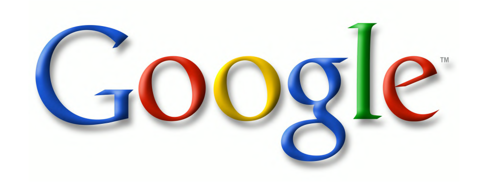



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275203 9

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

6

SIXIÈME SÉRIE.

1884.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME III.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1884

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES THERMIQUES

SUR LES

COMBINAISONS DU FLUOR

AVEC LES MÉTAUX,

PAR M. GUNTZ.

INTRODUCTION.

On admet depuis Ampère que le fluor, bien qu'il n'ait pas encore été isolé, est un corps simple, analogue par ses propriétés au chlore, au brome, à l'iode, et que les fluorures, par leur constitution, ressemblaient aux chlorures; cette similitude devant ressortir des phénomènes d'isomorphisme que présentent certains fluorures et chlorures.

Cependant l'expérience n'a pas montré entre ces composés les analogies étroites qui existent entre les chlorures, bromures et iodures correspondants : bien plus, il est impossible de ne pas reconnaître que, par un certain nombre de leurs propriétés, l'acide fluorhydrique et les fluorures semblent plutôt se rapprocher des sulfates que des hydracides et de leurs sels.

Pensant que la mesure des données thermiques relatives aux principales combinaisons du fluor avec les métaux pouvait présenter quelque intérêt en montrant les véritables

analogies de ces composés ainsi que les causes de leurs propriétés si curieuses, j'ai fait l'étude de ces composés. Ce travail a été exécuté dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France, et d'après ses bienveillants conseils; qu'il me soit permis de lui exprimer ici tous mes sentiments de vive reconnaissance.

Voici l'ordre que je suivrai dans l'exposition de mes recherches :

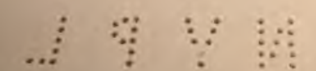
Méthode calorimétrique et appareils;
Acide fluorhydrique;
Fluorures alcalins et fluorhydrates;
Fluorures alcalino-terreux;
Fluorures de magnésium, de plomb et d'argent;
Fluorure et chlorure d'antimoine;
Fluorure de silicium et acide hydrofluosilicique.

MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE ET APPAREILS.

Le verre étant attaqué par l'acide fluorhydrique, même en solution très étendue, j'ai dû, dans le cours de ces recherches, en éviter soigneusement l'emploi.

Dans les mesures calorimétriques, le verre se trouve au contact du liquide : 1° par le thermomètre; 2° par la fiole jaugée contenant la solution dont on doit se servir. Je suis parvenu à éviter ce double contact en protégeant le thermomètre par une gaine métallique et en remplaçant le vase en verre par une bouteille en gutta-percha.

1° *Mode de protection du thermomètre.* — Une couche de vernis inattaquable à l'acide fluorhydrique recouvrant la partie du thermomètre plongée dans le liquide calorimétrique ne protège pas suffisamment le verre, comme je l'ai vérifié, car le vernis s'écaille facilement par suite du frottement contre les parois du calorimètre. J'ai imaginé, d'après le conseil de M. Berthelot, de placer cette portion du thermomètre dans un tube de platine sans soudures,



fermé par un bout, et cette disposition m'a donné de très bons résultats.

Le diamètre de ce tube étant supérieur à celui du réservoir du thermomètre, pour permettre à ce dernier de se mettre facilement et rapidement en équilibre de température avec le tube de platine et par conséquent avec le bain liquide, j'y ai versé du mercure en quantité suffisante pour le recouvrir et établir ainsi, à cause de la grande conductibilité du platine et du mercure, un contact parfait entre le thermomètre et le bain liquide.

La portion du thermomètre extérieure à la gaine était, dans certaines expériences, protégée elle-même contre le gaz fluorhydrique par une enveloppe de verre.

Le poids en eau du thermomètre ainsi protégé était de $6^{gr},0$.

On pouvait craindre que cette enveloppe métallique n'altérât les indications de cet instrument; il n'en est rien, je l'ai vérifié de la manière suivante :

Deux thermomètres, l'un d'eux revêtu de sa gaine, sont plongés en même temps dans de l'eau; on a soin de lire simultanément de trente secondes en trente secondes la température qu'ils indiquent. Toujours on constate que, au bout de quelques minutes, les deux températures lues sont identiques et de plus que, lorsque l'élévation ne dépasse pas notablement 1°, cet équilibre s'établit toujours en moins de deux minutes; par conséquent, les lectures que l'on peut faire sur le thermomètre revêtu de sa gaine n'ont besoin de subir aucune correction.

Mesure de la quantité du liquide calorimétrique employé. — En remplaçant les fioles graduées par une bouteille de gutta, j'ai renoncé à la mesure des volumes, et j'ai toujours opéré par pesées du liquide calorimétrique, soit directement dans le calorimètre, soit dans la bouteille de gutta-percha ([1]).

([1]) Je ne me suis pas servi de vases en verre phosphorique, verre que

Les pesées étaient faites au décigramme près.

Les mesures thermiques ont été faites dans le calorimètre à double enveloppe de M. Berthelot avec toutes les précautions indiquées dans la *Mécanique chimique*.

PRÉPARATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE.

La préparation de l'acide fluorhydrique pur est une opération très pénible. On ne peut, comme l'a montré M. Fremy, se servir de l'action de l'acide sulfurique sur le spath-fluor, car cette substance contient toujours de la silice et fournit, par conséquent, un produit contenant de l'acide hydrofluosilicique. Mes expériences m'ont montré de plus qu'il était impossible de débarrasser par distillation l'acide fluorhydrique de l'acide hydrofluosilicique qu'il contient, car le fluorure de silicium provenant de la décomposition par la chaleur de l'acide fluosilicique le reproduit intégralement en se condensant dans la solution d'acide fluorhydrique qui distille.

Aussi, dans toutes mes expériences, je me suis servi uniquement de l'acide provenant de la décomposition par la chaleur dans une cornue de platine, du fluorhydrate de fluorure de potassium bien pur et sec; l'acide était con-

---

M. Sidot a décrit à tort comme étant inattaquable par l'acide fluorhydrique; c'est ce que montrent clairement les expériences suivantes :

Un morceau de verre phosphorique, du poids de $0^{gr},8862$, est mis dans une petite bouteille de platine contenant de l'acide fluorhydrique assez concentré, sans être fumant cependant; au bout de douze heures, on le retire, on le pèse de nouveau : son poids n'est plus que de $0^{gr},8325$. Mis à digérer une seconde fois, puis une troisième fois avec de l'acide fluorhydrique, il a perdu 12 pour 100, puis 11 pour 100 de son poids en vingt-quatre heures. La perte du poids est donc d'environ 6 pour 100 par douze heures.

Quand le verre est finement pulvérisé, il se dissout totalement dans l'acide fluorhydrique, en quelques heures.

L'inaltérabilité de ce verre aurait été d'ailleurs un fait très remarquable : ce serait le seul exemple de silicate (d'après mes analyses, ce verre contient 11,05 pour 100 de silice) inattaquable par l'acide fluorhydrique.

densé dans une petite bouteille de platine contenant un peu d'eau.

Il faut éviter de pousser la calcination jusqu'au rouge, car le fluorure de potassium est assez volatil à cette température, surtout dans un courant gazeux, pour être entraîné en quantité suffisante pour qu'on soit obligé de redistiller l'acide avant de s'en servir.

Pour reconnaître dans un grand excès d'acide fluorhydrique de petites quantités d'acide hydrofluosilicique, je me suis servi de la réaction suivante, indiquée par Berzélius. A la solution acide, on ajoute un excès d'acétate de potasse bien pur; on évapore doucement à sec, puis on reprend par l'eau; s'il y a un résidu, c'est du fluosilicate de potasse : l'acide est donc impur, il faut le rejeter.

Ce procédé m'a donné de très bons résultats.

Chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau. Acide fluorhydrique gazeux. — Il m'a fallu d'abord préparer de l'acide fluorhydrique gazeux et sec, ensuite le conduire dans l'eau du calorimètre : voici la disposition que j'ai adoptée. L'acide a été préparé en décomposant par la chaleur du fluorhydrate de fluorure de potassium dans une cornue de platine, puis conduit dans le calorimètre par un tube de plomb qui s'engage à frottement doux dans le col de la cornue : on obtient une fermeture suffisante en entourant le point de jonction des deux tubes par des feuilles de plomb.

Pour être certain que l'acide fluorhydrique fût anhydre et pur, le fluorhydrate de fluorure de potassium, purifié par plusieurs cristallisations, était desséché à l'étuve à 100° pendant plusieurs heures, puis placé dans la cornue de platine qu'on avait desséchée au préalable en la portant au rouge; on le fond avec précaution; dans cette fusion, il perd les dernières traces d'eau qu'il pouvait contenir sans perdre notablement d'acide fluorhydrique; on adapte alors le dôme de la cornue et l'on chauffe un peu plus fortement;

de l'acide fluorhydrique se dégage par l'extrémité du tube de plomb.

On profite de la ductilité de ce tube pour faire dégager l'acide à côté du calorimètre : quand le dégagement gazeux a eu lieu pendant quelques instants, on recourbe le tube avec des pinces en bois, de façon à le faire plonger de 1^{cm} environ dans l'eau du calorimètre.

L'acide fluorhydrique est absorbé instantanément par l'eau ([1]). Pendant ce temps, on observe le thermomètre de minute en minute en agitant constamment. Quand la température de l'eau du calorimètre s'est élevée d'environ 2°, on enlève le tube de plomb, puis on cesse de chauffer la cornue de platine.

Lorsque l'élévation de température est inférieure à 3°,5, l'expérience m'a montré que l'eau du calorimètre contenait moins de 6^{gr} d'acide par litre. Cette solution étant très étendue, j'ai supposé sa chaleur spécifique égale à l'unité; cela ne cause pas d'erreur sensible.

Des expériences préliminaires m'ont montré que le rayonnement de la cornue chauffée n'avait pas d'influence sensible sur la température de l'eau du calorimètre, grâce à la protection efficace apportée par la double enveloppe de l'appareil.

L'acide ainsi obtenu est anhydre : pour être certain d'avoir du gaz acide fluorhydrique exempt de gouttelettes liquides (ce qui aurait donné des nombres trop faibles pour la chaleur de dissolution du gaz), j'ai opéré soit à 22°, température à laquelle l'acide fluorhydrique est certainement gazeux, soit en mélangeant le gaz fluorhydrique à de l'hydrogène, ou à de l'air absolument sec. Dans ces dernières expériences, le tube de plomb avait la forme d'un T dont l'une des branches était en communication avec l'ap-

([1]) Si le dégagement n'est pas très rapide, l'eau du calorimètre peut même remonter dans la cornue; il se produit alors une petite explosion, et l'expérience est à rejeter.

pareil producteur du gaz par l'intermédiaire d'un long tube à ponce sulfurique et de deux tubes à acide phosphorique anhydre.

L'expérience se conduit comme dans le cas précédent. On ne peut pas déterminer la quantité d'acide fluorhydrique employée, par la perte de poids de la cornue de platine, car une trop grande quantité de cet acide s'échappe dans l'air au commencement de l'expérience : il faut doser directement l'acide fluorhydrique dissous. Pour y arriver, on titre par une solution de baryte un poids connu du liquide calorimétrique, et l'on en déduit le poids d'acide employé.

Il est indispensable de faire le titrage dans un vase en platine ou en argent, car la formation rapide des hydrofluosilicates empêche tout titrage exact dans un vase en verre.

Voici les nombres obtenus dans les huit expériences que j'ai faites :

Chaleur dégagée dans la dissolution de 1éq de HFl dans un grand excès d'eau.	Élévation de température T — t.	Température initiale.	Durée de l'expérience.	HF dissous par litre.
Cal	o		m	
11,629......	2,29	22,05	3	3,980
11,800......	3,26	22,02	5	5,596
12,032......	2,75	21,24	4	4,604
11,734 (1)....	0,79	16,87	10	1,357
11,720......	2,095	16,15	3	3,608
11,983 (2)....	2,695	15,96	4	4,543
11,655......	2,275	14,79	5	3,945
11,820......	3,53	13,09	4	6,032

(1) Le gaz est mélangé à 3lit d'air.

(2) Le gaz est mélangé à 4lit d'hydrogène.

La valeur moyenne déduite de ces expériences est $+11^{Cal},797$. Nous adopterons $+11^{Cal},8$ comme valeur moyenne.

$$HF \text{ gaz} + n\text{Aq} = HF \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +11^{Cal},8$$

Chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique liquide. — L'acide fluorhydrique gazeux, préparé avec les précautions que nous avons indiquées précédemment, était condensé à l'aide d'un mélange réfrigérant de glace et de sel dans une petite bouteille de platine. Avant de faire l'expérience calorimétrique, la bouteille était mise quelques instants dans l'eau, pour donner à l'acide fluorhydrique liquide une température voisine de celle du calorimètre. On saisit la bouteille avec des pinces en bois, puis on verse l'acide liquide dans l'eau du calorimètre, goutte à goutte; la dissolution se produit avec un dégagement considérable de chaleur.

On détermine la quantité d'acide fluorhydrique employé en titrant alcalimétriquement un poids connu de la solution.

Il m'a été impossible, en pesant la bouteille de platine avant et après l'expérience, de vérifier que l'acide employé était bien exempt d'eau, car la tension de vapeur de ce liquide est si forte vers 15°, qu'on retrouve à peine dans le calorimètre la moitié de l'acide employé d'après la perte de poids de la bouteille; la moitié donc de l'acide fluorhydrique s'est volatilisée pendant qu'on le verse dans l'eau. Dans ces expériences, il est absolument nécessaire de protéger la tige du thermomètre par une enveloppe de verre, et, dans mes expériences, j'ai été même obligé de renouveler cette enveloppe plusieurs fois, le verre étant dépoli au point de ne plus permettre les lectures.

Trois séries d'expériences m'ont donné comme chaleur de dissolution de l'acide fluorhydrique liquide dans une

grande quantité d'eau à la température de 18° les nombres suivants :

$$+4^{Cal},590; \quad +4^{Cal},456; \quad +4^{Cal},670.$$

Nous adopterons comme valeur moyenne $+4^{Cal},60$.

HF liquide $+ n$ Aq = HF dissous....... $+4^{Cal},60$

Chaleur de volatilisation de l'acide fluorhydrique liquide. — La différence entre la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique gazeux et de l'acide fluorhydrique liquide représente la chaleur de volatilisation de l'acide en négligeant la petite différence qui provient de ce que la dissolution de l'acide fluorhydrique liquide n'a pas été faite à la température d'ébullition de l'acide liquéfié. On a donc

HF gaz = HF liquide $+ (11^{Cal},8 - 4^{Cal},6) = +7^{Cal},2$.

Chaleur de dilution des solutions d'acide fluorhydrique. — J'ai préparé des solutions d'acide fluorhydrique à divers états de concentration en condensant l'acide fluorhydrique dans de l'eau placée dans la bouteille de platine. Ces solutions, dont la composition était connue approximativement par un titrage préliminaire, étaient laissées pendant vingt-quatre heures à côté du calorimètre pour leur faire prendre sensiblement la même température.

On en versait un certain poids dans l'eau du calorimètre. En titrant alcalimétriquement cette solution, on pouvait en déduire la composition exacte de la liqueur initiale.

Comme dans toutes mes expériences, je me suis arrangé de manière à avoir une liqueur finale contenant au plus 6^{gr} d'acide par litre, afin de pouvoir supposer, sans erreur sensible, la chaleur spécifique du liquide égale à l'unité. Voici les nombres de mes expériences vers 17°.

Liqueur initiale.	Liqueur finale.	Chaleur dégagée.		
$HF + 0,50 H^2O^2$....	$HF + 400 H^2O^2$	$+2,05$	2,034 2,066	
$HF + 1,67 H^2O^2$...	»	$+0,72$	0,742 0,701	
$HF + 2,25 H^2O^2$....	»	$+0,45$	0,463 0,464	0,4 0,4
$HF + 6,51 H^2O^2$...	»	$+0,10$	0,112 0,089	
$HF + 12,03 H^2O^2$....	»	négligeable		

On voit que la chaleur de dilution est très faible à partir de $2 H^2O^2$.

Ces résultats peuvent se représenter, Q étant la chaleur de dilution de $HF + n\, H^2O^2$, pour l'amener à

$$HF + 400 H^2O^2,$$

par les formules suivantes :

(1) de $n = 0$ à $n = 0,5$ par la formule $Q = 4,56 - 5,02 n$

(2) de $n = 0,5$ à $n = 2,0$ » $Q = \dfrac{1,3}{0,13 + n}$

(3) de $n = 2,0$ a $n = 10$ » $Q = \dfrac{1,3}{0,13 + n} - 0,10$

Interprétons ces formules ; considérons la courbe (2) : c'est une hyperbole équilatère asymptote à l'axe des abscisses et à une parallèle à l'axe des ordonnées d'abscisse, $n = -0,13$.

Les ordonnées de cette courbe de $n = 0,5$ à $n = 2,0$ représentent les quantités de chaleur dégagées par la dilution de $HF + n H^2O^2$.

A partir de $n = 0,5$ jusqu'à $n = 0$ les valeurs de Q croissent moins rapidement que les ordonnées de la courbe et plus rapidement que celles de la tangente au point

$Q = 2,05$, $n = 0,5$, et dont l'équation est

$$Q - 2,05 = -\frac{2.05}{0,5 + 0,13}(n - 0,5).$$

Le coefficient angulaire de la tangente est plus petit que celui de la droite $Q = 4,56 - 5,02\,n$, qui par conséquent est comprise presque entièrement entre la tangente et la courbe.

A partir de $n = 2$, il faut prendre la formule (3), qui représente l'hyperbole (2) dont toutes les ordonnées ont été diminuées de 0,10.

Voici, du reste, un Tableau montrant les concordances des nombres calculés par les formules et ceux trouvés par l'expérience.

		Pour les formules		
	Expérience.	(1).	(2).	(3).
$n = 0$..........	+4,56	4,56	»	»
$n = 0,50$.......	+2,05	2,05	2,060	»
$n = 1,0$.......	»	»	1,150	»
$n = 1,67$.......	+0,72	»	0,797	»
$n = 2,0$.......	»	»	0,610	0,510
$n = 2,25$.......	+0,45	»	0,546	0,446
$n = 3,0$........	»	»	0,415	0,315
$n = 6,51$......	+0,10	»	0,196	0,096

A partir de $HF + 2H^2O^2$ il y aurait donc une variation brusque, quoique faible, dans la chaleur de dilution, et, par conséquent, un point saillant dans la courbe représentant le phénomène.

Ce point saillant, d'après le raisonnement de M. Berthelot (*Méc. chim.*, t. I, p. 519), indique la présence d'un hydrate défini d'acide fluorhydrique dont la composition serait $HF + 2H^2O^2$ et analogue par sa composition aux hydrates cristallisés d'acides chlorhydrique et bromhydrique obtenus à basse température par MM. Pierre et Berthelot, $HCl + 2H^2O^2$, $HBr + 2H^2O^2$.

Ce résultat confirme les conclusions de Bineau, qui admettait déjà l'hydrate $HF + 2H^2O^2$, conclusions tirées de la composition des liquides obtenus par distillation des liquides à température constante et qui avaient été plus tard contestées par M. Roscoë.

Il résulte des nombres qui précèdent que la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique gazeux (+11,8) est notablement plus faible que la chaleur de dissolution des autres hydracides

$$(+17,43;\quad +19,57;\quad +20,00);$$

en outre, que les dilutions de cet acide, à partir de $2H^2O^2$ environ, ne dégagent presque plus de chaleur, contrairement à ce qui arrive avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

Par conséquent, l'acide fluorhydrique très étendu jouira de toutes les propriétés que possède un acide dont la concentration est plus faible que celle représentée par la formule $HF + 2H^2O^2$.

A propos de la chaleur de formation du fluorure de potassium, j'indiquerai les raisons qui m'ont conduit à admettre *comme valeur approchée* de la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique le nombre + 37,5 :

$$\text{H gaz} + \text{F gaz} = \text{HF gaz} \ldots\ldots\ldots \quad +37^{\text{Cal}},5.$$

Cette valeur n'est en contradiction avec aucune des conséquences qu'on pourrait en déduire relativement aux propriétés du fluor et des fluorures; au contraire, elle les explique toutes.

Ainsi on peut en déduire que le fluor doit décomposer l'eau dégageant de l'oxygène. En effet,

$$\text{Fl gaz} + \text{HO liquide} = \text{HF solution étendue} + \text{O}\ldots \quad +14^{\text{Cal}},8$$

et c'est ce que l'on admet généralement.

FLUORURES DE POTASSIUM.

Le fluorure de potassium a été décrit par Berzélius et par d'autres auteurs comme présentant une réaction alcaline. Il n'en est rien cependant; le fluorure de potassium pur est neutre aux réactifs colorés, au tournesol.

Cette divergence tient à la facilité avec laquelle ce sel est décomposé par l'eau.

Pour préparer le fluorure de potassium pur, il faut calciner le fluorhydrate de fluorure de potassium pur dans un creuset, ou mieux dans une cornue de platine. On laisse refroidir dans l'air sec; le fluorure ainsi préparé ne se montre pas alcalin, même aux réactifs les plus sensibles, la phtaléine du phénol, par exemple. Quand on évapore au contraire une solution dans l'eau de fluorure de potassium, on obtient toujours un produit fortement alcalin, car il y a toujours perte d'acide fluorhydrique dans l'évaporation. Cette propriété se montre facilement en faisant bouillir dans une capsule de platine une solution concentrée et neutre de fluorure de potassium à laquelle on a ajouté un peu de phtaléine; au bout de quelques minutes d'ébullition, la solution commence déjà à se colorer en rose, prouvant ainsi la perte d'acide fluorhydrique.

Le fluorure de potassium pur et sec obtenu par la méthode indiquée plus haut peut se conserver dans le verre; mais, dès que l'humidité intervient, le verre se dépolit, ce qui prouve la décomposition du fluorure.

Ce sel a été analysé en dosant le potassium à l'état de sulfate de potasse :

	Trouvé (moyenne).	Calculé.
K........	67,01	67,29
Fl........	32,99	32,71
	100,00	100,00

J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce composé

dans une grande quantité d'eau ; j'ai trouvé à 18° les nombres $+3^{Cal},62$; $+3^{Cal},59$. On a donc

KF solide + Aq = KF dissous .... $+3^{Cal},6$

Favre avait trouvé $+3^{Cal},4$; ce nombre s'accorde sensiblement avec mes résultats.

La chaleur de neutralisation de la potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$) par l'acide fluorhydrique ($1^{éq}$ dans 2^{kg} de solution) a été trouvée vers 18° de $+16^{Cal},17$ $+16^{Cal},08$; moyenne, $16^{Cal},15$. J'ai admis que

HF dissous ($1^{éq} = 2^{kg}$) + KO dissous ($1^{éq} = 2^{lit}$)
= KF dissous .... $+16^{Cal},1$

Ces expériences étaient faites en pesant dans le calorimètre un poids d'acide fluorhydrique correspondant exactement à la solution de potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$) contenue dans la fiole jaugée, puis en mélangeant les deux liquides.

J'ai toujours fait mes mesures de cette manière.

Des nombres déterminés précédemment on peut déduire la chaleur de formation du fluorure de potassium à partir de l'acide fluorhydrique gazeux et de la potasse hydratée solide, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.....	KHO^2 solide	HF gaz	nAq
État final......	KF dissous	»	nAq

Premier cycle.

	Cal
KKO^2 sol. + Aq = KHO^2 dissous	+12,46
HF gaz + Aq = HF dissous.........	+11,8
KHO diss. + HF dissous = KF dissous...	+16,1
	+40,36

Deuxième cycle.

KHO^2 sol. + HF gaz = KF sol. + H^2O^2 sol....	$+x$
H^2O^2 sol. = H^2O^2 liquide..................	$-1^{Cal},44$
KF solide + Aq = KF dissous..............	$+3^{Cal},6$
	$x+2^{Cal},16$

d'où l'on tire

$$x = +38^{Cal},2$$

Nous ne pouvons pas calculer rigoureusement la chaleur de formation du fluorure de potassium à partir du fluor et du potassium, celle de l'acide fluorhydrique n'étant pas connue à partir de ses éléments; mais on peut calculer la différence existant entre la chaleur de formation de ces deux fluorures à l'aide des deux cycles suivants :

État initial...	K solide F gaz	H gaz O gaz	nAq
État final....	KF dissous	HO liquide	»

Premier cycle.

K solide + O gaz = KO dissous.........	$+ 82^{Cal},3$
H gaz + F gaz = HF gaz...............	+ A
HF gaz + Aq = HF dissous............	+ 11,8
KO dissous + HF dissous = KF dissous...	+ 16,1
	+110,2

Deuxième cycle.

K solide + F gaz = KF solide.........	$+ x$
H gaz + O gaz = HO liquide.........	$+34^{Cal},5$
KF solide + Aq = KF dissous........	$+ 3^{Cal},6$
	$n + 38^{Cal},1$

d'où

$$x - A = 72^{Cal},1.$$

On en conclut que la chaleur de formation du fluorure de potassium surpasse celle de l'acide fluorhydrique de $72^{Cal},1$.

Le fluorure de potassium anhydre n'est pas décomposé par le chlore : sa chaleur de formation est donc supérieure à celle du chlorure, qui est de $105^{Cal},0$; on a donc

$$A + 72^{Cal},1 > 105^{Cal},$$
$$A > 32^{Cal},9.$$

La chaleur de formation de l'acide fluorhydrique à partir de l'hydrogène et du fluor est donc supérieure à $+32^{Cal},9$.

Supposons, ce qui est possible et même vraisemblable, que la différence entre ces deux nombres soit du même ordre de grandeur qu'entre le chlorure et le bromure de potassium, par exemple que ces deux différences soient identiques et égales à $4^{Cal},6$. On aurait dans ce cas

$$A + 72^{Cal},1 = 105^{Cal},0 + 4^{Cal},6,$$
$$A = + 37^{Cal},5.$$

On peut admettre *comme valeur probable* de la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique le nombre $+ 37^{Cal},5$.

Chaleur de formation du fluorure de potassium hydraté. — On obtient facilement ce composé en évaporant au bain-marie une solution neutre de fluorure de potassium jusqu'à ce que le volume ne semble plus diminuer. Par refroidissement, tout le liquide se prend en une masse cristalline qui compose l'hydrate KF, 4HO. Ce composé est très déliquescent. Pour le débarrasser dans la mesure du possible de l'eau mère interposée, on le presse entre des doubles de papier buvard. On ne peut arriver à le dessécher de manière qu'il ne tache plus le papier. Les analyses de cet hydrate ne sont pas très concordantes; j'ai toujours obtenu de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 d'eau en trop pour correspondre à la formule KF, 4HO.

Cet hydrate est très stable et ne perd pas sensiblement d'eau quand on le chauffe à 100°.

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution de ce composé vers 20° les nombres $-1^{Cal},00$, $-1^{Cal},02$, $-1^{Cal},08$. J'ai admis que

$$KF, 4HO + n Aq = KF \text{ dissous} \ldots \quad -1^{Cal},0$$

On peut calculer la chaleur dégagée par l'hydratation

du fluorure de potassium solide à partir de l'eau liquide par les deux cycles suivants :

État initial . . .	KF solide	$2H^2O^2$ liquide	n Aq
État final.	KF dissous	»	n Aq

Premier cycle.

KF solide + n Aq = KF dissous . . . . +3^{Cal},6

Deuxième cycle.

KF solide + $2H^2O^2$ liquide = KF, $2H^2O^2$ solide. . . . + x

KF, $2H^2O^2$ solide + n Aq = KF dissous. . . . . −1^{Cal},0

d'où

$$x = +4^{Cal},6.$$

On en déduit pour la chaleur de formation du fluorure de potassium hydraté les valeurs suivantes :

HO² solide + HF gaz + H^2O^2 solide = KF, $2H^2O^2$ solide . . . . +40^{Cal},0

HO² solide + HF gaz + H^2O^2 liquide = KF, $2H^2O^2$ solide . . . . +41^{Cal},4

HO² solide + HF gaz + H^2O^2 gaz = KF, $2H^2O^2$ solide . . . . +52^{Cal},2

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE POTASSIUM.

L'acide fluorhydrique se combine avec les fluorures métalliques pour donner des sels acides d'une grande stabilité.

On ne connaît pas les propriétés des sels correspondants formés par les acides chlorhydrique, bromhydrique, etc., avec le potassium. Ces composés existent cependant, comme l'a montré M. Berthelot.

J'ai préparé le fluorhydrate de fluorure de potassium en saturant par du bicarbonate de potasse, exempt de soude, un certain volume d'acide fluorhydrique du commerce, puis en ajoutant le même volume d'acide à la solution. On filtre, en se servant d'un entonnoir en gutta : on sépare ainsi le fluosilicate de potasse insoluble; on éva-

pore dans une capsule de platine ou d'argent jusqu'à l'apparition d'un voile de fluorhydrate à la surface du liquide. On laisse refroidir. On obtient ainsi le fluorhydrate cristallisé en longues lamelles qui, par capillarité, retiennent toujours une partie de l'eau mère et dont il est assez difficile de se débarrasser. Il vaut mieux redissoudre ces cristaux dans l'eau pure et évaporer au bain-marie. Si le refroidissement est très lent, on obtient des trémies très semblables d'aspect à celles du sel marin. Cette variété cristalline se laisse facilement et même presque complètement dessécher dans du papier. Ces deux variétés de cristaux avaient déjà été observées par Berzélius.

Le fluorhydrate de fluorure de potassium a fourni à l'analyse des résultats d'une grande netteté. J'ai dosé dans ce composé l'acide fluorhydrique en titrant alcalimétriquement sa solution aqueuse.

Cette méthode peut s'appliquer, car, comme je le montrerai plus loin, ce composé est décomposé partiellement par l'eau en fluorure de potassium, sel neutre aux réactifs colorés, comme je l'ai montré précédemment, et en acide fluorhydrique libre. Lorsqu'on neutralise l'acide fluorhydrique libre par une base, une nouvelle portion du fluorhydrate se dissocie et la décomposition continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fluorhydrate de fluorure dans la liqueur.

Le fluorure de potassium a été calculé d'après le poids de sulfate de potasse trouvé lorsqu'on traite le fluorhydrate par l'acide sulfurique.

	Moyenne.	
HF	25,49	25,47 25,55 25,45
KF	74,04	73,98 74,10
	99,53	

La théorie exige pour la formule KFHF :

HF	25,61
KF	74,39

Le titrage de l'acide fluorhydrique doit être fait dans un vase en platine. Il est commode d'employer comme indicateur la phtaléine du phénol, à cause de la sensibilité de la réaction.

Chaleur de formation du fluorhydrate de fluorure de potassium. — J'ai déterminé la chaleur de neutralisation du fluorure de potassium ($1^{éq}$ dans 2^{kgr}) par l'acide fluorhydrique ($1^{éq} = 2^{kgr}$), en mélangeant des poids égaux de ces deux solutions. Cette réaction absorbe

$$-0^{Cal},323, \quad -0^{Cal},341.$$

J'ai admis que

$$KF(1^{éq} = 2^{kg}) + HF(1^{éq} = 2^{kg}) = KF, HF \text{ dissous.. } \quad -0^{Cal},33$$

Ce nombre a été vérifié par une expérience indirecte, en ajoutant à un poids connu d'acide fluorhydrique la moitié du volume équivalent de potasse; j'ai trouvé pour

$$KO \text{ dissous} + 2HF \text{ dissous} = KF, HF \text{ dissous} \ldots\ldots \left\{ \begin{matrix} +15,80 \\ +15,66 \end{matrix} \right.$$

dont la moyenne est 15,73; la différence entre ce nombre et la chaleur de neutralisation de l'équivalent de potasse par $1^{éq}$ d'acide fluorhydrique (+16,1) donne la chaleur de neutralisation du fluorure de potassium par l'acide fluorhydrique; la différence, 15,73 — 16,1 = — 0,37, concorde avec la valeur trouvée directement.

Cette méthode, quoique moins précise que l'expérience directe, confirme cependant le fait de l'absorption de chaleur.

M. Thomsen a signalé un fait analogue pour la soude. Cette absorption de chaleur résulte de la compensation qui

s'établit entre les chaleurs de dissolution des composants et celles des composés, la réaction n'ayant un caractère complet que lorsqu'elle est calculée en dehors de l'intervention d'un corps étranger, tel qu'un dissolvant.

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution du fluorhydrate de fluorure de potassium dans 400 H^2O^2 les nombres $-5^{Cal},95$; $-5^{Cal},96$; $-6^{Cal},02$. Moyenne admise : $-6^{Cal},0$.

On déduit de ces nombres la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide fluorhydrique gazeux avec le fluorure de potassium solide à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.......	KF solide	HF gaz	Aq
État final	KF, HF dissous	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
KF solide + Aq = KF dissous...........	+ 3,6
HF gaz + Aq = HF dissous............	+11,8
HF dissous + KF dissous = KF, HF dissous.	− 0,3
	+15,1

Deuxième cycle.

	Cal
KF solide + HF gaz = KF, HF solide.....	+ x
KF, HF solide + Aq = KF, HF dissous....	− 6,0
	$x - 6,0$

d'où

$$x - 6^{Cal},0 = 15^{Cal},1,$$

d'où

$$x = +21^{Cal},1.$$

On a encore

	Cal
KHO^2 sol. + 2 HF gaz = KF, HF sol. + H^2O^2 sol....	+59,3
KHO^2 sol. + 2 HF liq. = KF, HF sol. + H^2O^2 sol....	+44,8
KF sol. + HF gaz = KF, HF sol.............	+21,1

On voit que la chaleur de formation de ce composé est très considérable ; je vais maintenant examiner la stabilité et l'état de dissociation de ce même composé à l'état dis-

sous. Cette stabilité et cette dissociation concourent, avec la grandeur de la chaleur de formation, pour en déterminer le rôle dans la statique des réactions salines.

A cet effet, j'ai fait réagir les solutions de fluorure de potassium sur les solutions d'acide fluorhydrique, en variant les proportions relatives des composants, fluorure, acide fluorhydrique et eau, suivant la méthode déjà employée par M. Berthelot (*Méc. chim.*, t. II, p. 319), pour établir la constitution du bisulfate de potasse dissous et pour en déduire le calcul du partage de la potasse entre l'acide sulfurique et les autres acides.

Les solutions dont j'ai fait usage étaient titrées de façon à renfermer $\frac{1}{2}$ équivalent de la substance dans 2^{kgr} de solution; l'une des solutions étant pesée directement dans le calorimètre, l'autre dans une bouteille de gutta.

Faisons d'abord varier la proportion d'eau dissolvant le fluorhydrate; diluons pour cela une solution concentrée de ce sel. Je suis parti d'une solution contenant $2^{éq}$ par litre, ce qui fait une solution à peu près saturée.

J'ai déterminé les chaleurs spécifiques des solutions contenant

$1^{éq}$ par litre................ $c = 0,949$
$\frac{1}{2}$ » .... $c' = 0,976$

On trouve que

$1^{éq}$ de KF,HF ($2^{éq} = 1^{lit}$) amené à $1^{éq} = 1^{lit}$ dégage... $-0,225$
» ($1^{éq} = 1^{lit}$) » $1^{éq} = 2^{lit}$ » ... $-0,080$
» ($1^{éq} = 2^{lit}$) » $1^{éq} = 4^{lit}$ » ... $\pm 0,000$

Ces nombres montrent que la dilution fait varier la proportion de fluorhydrate de fluorure réel contenu dans sa dissolution. Si l'on admet que la production de ce composé dissous réponde à une absorption de chaleur, on voit que la dose existant réellement diminue avec la dilution, comme on devait s'y attendre.

J'ai trouvé, pour la dilution du fluorure neutre :

$1^{éq}$ de KF ($2^{éq} = 1^{lit}$)	amené à	$1^{éq} = 1^{lit}$,	absorbe ...	$-0,116$
» ($1^{éq} = 1^{lit}$)	»	$1^{éq} = 2^{lit}$,	» ...	$-0,06$

Au delà les effets de la dilution deviennent insensibles.

Soit maintenant le fluorure de potassium dissous ($1^{éq}$ dans 2^{kg}) et ajoutons à la liqueur des équivalents successifs d'acide fluorhydrique ; nous obtiendrons les résultats suivants, vers 10° :

KF ($1^{éq} = 2^{kg}$) agissant sur	HF ($1^{éq} = 2^{kg}$)	dégage ..	$-0,33$
»	$\frac{5}{2}$HF	» ..	$-0,51$
»	5HF	» ..	$-0,78$

La chaleur mise en jeu varie avec les proportions relatives d'acide et de fluorure et l'absorption de chaleur croît avec la proportion d'acide, ce qui indique un accroissement de la dose de fluorhydrate de fluorure.

On peut admettre que le nombre $-0,78$ obtenu en présence d'un grand excès d'acide correspond à une transformation aussi avancée que possible, eu égard à la proportion d'eau présente, du fluorure neutre en fluorhydrate réel dans la solution, et chercher le rapport entre la quantité actuellement transformée dans une liqueur quelconque et la proportion maximum. Celle-ci ne répond pas à une combinaison intégrale, l'eau ayant toujours pour effet de dissocier une fraction du sel. Ce rapport serait celui de $\frac{2}{3}$ par exemple dans la liqueur qui renferme équivalents égaux de sel neutre et d'acide.

Examinons maintenant l'influence de l'autre composant.

A la solution d'acide fluorhydrique ajoutons des équivalents successifs de fluorure neutre; nous obtenons les nombres suivants vers 10° :

HF ($1^{éq} = 2^{kg}$) agissant sur	KF ($1^{éq} = 2^{kg}$)	dégage ...	$-0,33$
»	$\frac{5}{2}$KF	» ...	$-0,36$
»	5KF	» ...	$-0,54$

On voit qu'il se produit encore de nouvelles absorptions de chaleur, croissant aussi avec la proportion du sel neutre. C'est ce qui doit être, la présence d'un excès de sel neutre tendant à accroître la proportion de l'acide combiné et la production du sel acide, de même que la présence d'un excès d'acide, mais suivant une progression un peu plus faible que dans la série précédente.

En effet, ce rapport n'atteindrait pas tout à fait le double en présence de 5éq de fluorure.

La présence d'un excès de l'un ou de l'autre des composants modifie l'équilibre et augmente la proportion combinée précisément comme l'ont établi, il y a vingt ans, MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles pour les équilibres qui président à la formation des éthers; l'influence de l'acide est supérieure dans les deux cas à celle de l'autre composant, sel neutre ou alcool.

En résumé, dans une liqueur renfermant équivalents égaux de fluorure de potassium et d'acide fluorhydrique au degré de dilution envisagé, la dissociation est deux fois aussi avancée que dans un mélange de même concentration renfermant un grand excès de sel neutre, deux fois et demie aussi avancée qu'en présence d'un grand excès d'acide.

Ce sont ces propriétés du fluorhydrate de fluorure de potassium qui nous ont permis, à M. Berthelot et à moi, de montrer la cause des déplacements réciproques qui peuvent s'établir, tant à l'état solide qu'à l'état dissous, entre l'acide fluorhydrique et les différents acides combinés au potassium.

Je vais brièvement rappeler le mécanisme de ces déplacements en prenant comme types les acides chlorhydrique et fluorhydrique. Les déplacements réciproques des acides dans leurs sels sont régis par la grandeur relative des chaleurs de formation en faisant entrer en ligne de compte tous les composés susceptibles de prendre naissance dans

les conditions des expériences, chacun d'eux étant pris dans le degré actuel de stabilité ou, s'il y a lieu, de dissociation qu'il éprouve individuellement sous l'influence de la chaleur ou du dissolvant. Ce sont les sels acides en général qui déterminent d'ordinaire les partages, à cause de l'excès thermique résultant de leur formation. Les équilibres résultent de leur dissociation partielle par l'eau, s'ils sont dissous, ou par la chaleur s'ils sont isolés.

La prépondérance thermique de l'un des sels neutres peut être ainsi compensée par l'excès d'énergie dû à la formation du sel acide qui y répond. Quand cet excès est considérable, comme avec le fluorhydrate de fluorure de potassium, il y a équilibre entre l'acide fluorhydrique et les acides les plus faibles. Soient les acides fluorhydrique et chlorhydrique opposés l'un à l'autre dans leurs sels de potassium. Cherchons d'abord le maximum thermique ; pour cela examinons les quantités de chaleur dégagées dans les quatre réactions possibles, en envisageant les corps antagonistes sous des états respectivement comparables :

2 HF gaz + 2 KCl solide	= 2 KF solide + 2 HCl gaz..........	— 22
»	= KF, HF sol. + KCl sol. + HCl gaz	+ 10
2 HCl gaz + 2 KF solide	= 2 KCl solide + 2 HF gaz.........	+ 22
»	= KF, HF sol. + KCl sol. + HCl gaz.	+ 32

On voit que, dans tous les cas, le maximum thermique correspond à la formation du fluorhydrate de fluorure. L'expérience vérifie la théorie. En effet, si l'on fait passer à froid un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec sur du fluorure de potassium sec contenu dans une nacelle de platine, l'acide chlorhydrique est absorbé sans que l'acide fluorhydrique se dégage ; il se forme du chlorure et du fluorhydrate de fluorure de potassium. Si l'on élève la température, la dissociation intervient, le fluorhydrate se décompose en sel neutre qui reste dans la nacelle et en

acide fluorhydrique qui se dégage. Par suite, l'acide chlorhydrique continuant à affluer, une nouvelle portion de fluorure de potassium est attaquée, avec formation d'une nouvelle dose de chlorure et de fluorhydrate de fluorure, qui se dissocie à son tour par la chaleur. Ces actions se réitérant finissent par amener la transformation totale du fluorure en chlorure.

Réciproquement, lorsqu'on fait passer un courant d'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure, la transformation du chlorure en fluorure a lieu peu à peu et elle s'explique d'une façon identique.

Les mêmes réactions ont lieu dans les dissolutions, seulement les valeurs thermiques ne sont plus assujetties à être nécessairement positives, à cause de l'inégalité des chaleurs de dissolution des corps mis en présence, l'état de dissociation du fluorhydrate de fluorure de potassium réglant l'équilibre entre les deux hydracides.

Ainsi nos expériences ont montré que dans des solutions étendues :

1° En présence d'un excès de fluorure, l'acide chlorhydrique tend à se changer presque entièrement en chlorure, ce corps n'étant pas décomposé par l'eau, tandis que l'acide fluorhydrique donne naissance au fluorhydrate de fluorure, tel qu'il peut exister indépendamment du chlorure de potassium dans les dissolutions.

2° En présence d'un excès de chlorure alcalin, l'acide fluorhydrique tend réciproquement à se changer en fluorhydrate de fluorure, terme que la réaction ne peut dépasser. Mais, à cause de la décomposition de ce sel par l'eau, il n'y en a guère que $\frac{1}{5}$ de décomposé. On voit par là combien la dissociation du fluorhydrate est avancée dans sa dissolution.

C'est également à la stabilité du fluorhydrate de fluorure de potassium, ainsi qu'à celle du fluorure de potassium hydraté, qu'il faut attribuer la décomposition du fluorure

de potassium par la vapeur d'eau non seulement au rouge, mais à une température bien moins élevée, comme le prouve la décomposition partielle du fluorure de potassium hydraté, lorsqu'on essaye de le dessécher par fusion.

En effet, faisons passer un courant de vapeur d'eau sur du fluorure de potassium anhydre et supposons que ce composé se transforme en acide fluorhydrique gazeux et en hydrate de potasse. Cette réaction absorbe

$$\text{KF solide} + H^2O^2 \text{ gaz} = \text{KHO}^2 \text{ solide} + \text{HF gaz} \ldots \quad -27^{\text{Cal}},4$$

mais nous avons vu que

$$\text{KF solide} + \text{HF gaz} = \text{KF, HF} \ldots\ldots \quad +21^{\text{Cal}},1$$
$$\text{KF solide} + 2H^2O^2 \text{ gaz} = \text{KF}, 2H^2O^2 \text{ solide} \ldots \quad +21^{\text{Cal}},9$$

Par conséquent, la réaction

$$3\text{KF sol.} + 2H^2O^2 \text{ gaz}$$
$$= \text{KF, HF sol.} + \text{KF}, 2H^2O^2 \text{ sol.} + \text{KHO}^2 \text{ sol.} \ldots \quad +15^{\text{Cal}},6$$

Mais, comme dans toutes les circonstances où interviennent des composés dissociables, sous l'action de la chaleur, le fluorhydrate de fluorure se dissocie en fluorure neutre et acide fluorhydrique, le fluorure hydraté en fluorure et eau, et la réaction précédente peut recommencer.

Ce sont à des réactions intermédiaires, de l'ordre de celles que nous venons d'étudier, qu'on doit attribuer la décomposition des fluorures par les acides et la vapeur d'eau.

FLUORURE DE SODIUM.

J'ai préparé ce composé en dissolvant du carbonate de soude dans l'acide fluorhydrique, puis en faisant cristalliser la solution. C'est un sel anhydre très difficilement soluble dans l'eau. Dans le calorimètre, si l'on n'emploie pas l'écraseur, on ne peut pas le dissoudre rapidement à froid, même lorsqu'il est finement pulvérisé.

J'ai trouvé, pour sa chaleur de dissolution vers 12°, les nombres — $0^{Cal},57$; — $0^{Cal},60$; — $0^{Cal},64$:

$$\text{NaF solide} + 400\,H^2O^2 = \text{NaF dissous} \ldots \quad -0^{Cal},6$$

Ce nombre est notablement plus fort que celui trouvé par Favre, — $0^{Cal},2$; cela tient à la lenteur de dissolution de ce corps, qui a pu donner à ce savant un nombre trop faible et non pas à une certaine quantité de fluorhydrate de fluorure de sodium qu'aurait pu contenir le sel dont je me suis servi, car j'ai eu soin de le calciner au rouge et d'en vérifier la neutralité dans chaque expérience.

J'ai analysé également ce composé en le transformant en sulfate de soude. L'analyse fournit de bons résultats, car ce sel est facile à obtenir pur et sec.

	Trouvé.	Calculé.
Na	54,42 54,60	54,77

FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE SODIUM.

Le fluorhydrate de fluorure de sodium est plus difficile à obtenir pur que le sel de potassium.

Il faut, pour l'obtenir pur, que l'eau mère contienne un excès d'acide fluorhydrique pur ; dans ce cas, j'ai trouvé par titrage alcalimétrique de l'acide fluorhydrique du fluorhydrate ainsi obtenu :

	Trouvé.	Calculé.
HF.........	32,16 32,08	32,26

Si l'on essaye de purifier ce composé en le faisant cristalliser dans l'eau pure, on trouve qu'il a perdu de l'acide fluorhydrique après deux cristallisations :

	Trouvé.	Calculé.
HF.........	31,24 31,33	33,26

Cela tient à ce qu'il est mélangé de fluorure de sodium, sel moins soluble que lui, qui cristallise le premier.

J'ai trouvé pour la chaleur de dissolution de ce composé vers 12° les nombres — $6^{Cal},18$; — $6^{Cal},21$; d'où

$$NaF, HF + 400 H^2O^2 = NaF, HF \text{ dissous.. } \quad -6^{Cal},2$$

A l'aide de ces nombres et des données suivantes, empruntées à M. Thomsen :

$$NaO(1^{éq} = 2^{lit}) + HF(1^{éq} = 2^{lit}) = NaF \text{ diss...... } \quad +16^{Cal},3$$
$$NaF \text{ diss.}(1^{éq} = 2^{lit}) + HF(1^{éq} = 2^{lit}) = NaF, HF \text{ diss. } \quad -0^{Cal},3$$

On peut calculer la chaleur de formation de ces deux composés, à partir de $NaHO^2$ solide et de l'acide fluorhydrique gazeux, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.........	$NaHO^2$ solide	HF gaz	Aq
État final..........	NaF dissous	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
$NaHO^2$ solide + Aq = NaO dissous...........	+ 9,78
HF gaz + Aq = HF dissous..................	+11,8
NaO dissous + HF dissous = NaF dissous.....	+16,3

Deuxième cycle.

$NaHO^2$ sol. + HF gaz = NaF sol. + H^2O^2 sol..	+ x
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide	− 1,44
NaF solide + Aq = NaF dissous.............	− 0,6

d'où

$$x - 2,04 = 37^{Cal},88; \quad x = +39^{Cal},9.$$

A partir des éléments on aurait eu, par un calcul analogue au fluorure de potassium,

$$Na \text{ sol.} + F \text{ gaz} = NaF \text{ solide} + A \text{ ...... } \quad +71^{Cal},8$$

En remplaçant A, chaleur de formation de l'acide fluorhydrique, par sa valeur hypothétique $+37^{Cal},5$, on a

$$Na \text{ solide} + F \text{ gaz} = NaF \text{ solide....... } \quad +109^{Cal},3$$

Pour calculer la chaleur de formation du fluorhydrate de fluorure de sodium, on peut employer les deux cycles suivants :

État initial......	NaF solide	HF gaz	Aq
État final.......	NaF, HF diss.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
NaF solide + Aq = NaF dissous..........	— 0,6
HF gaz + Aq = HF dissous..............	+11,8
NaF diss. + HF diss. = NaF, HF diss......	— 0,3

Deuxième cycle.

NaF solide + HF gaz = NaF, HF solide....	+ x
NaF, HF solide + Aq = NaF, HF dissous...	— 6,2

d'où

$$x - 6,2 = +10^{\text{Cal}},9; \quad x = +17^{\text{Cal}},1.$$

Comparons la chaleur de formation du fluorure de sodium à celle du chlorure, à partir de l'acide chlorhydrique gazeux, on a

$NaHO^2$ sol. + HCl gaz = NaCl sol. + H^2O^2 sol.... $+43^{\text{Cal}},4$

Par conséquent, comme le fluorure de potassium, le fluorure de sodium doit être décomposé par l'acide chlorhydrique gazeux, ce que j'ai vérifié également pour la température du rouge; mais l'absorption de l'acide chlorhydrique se fait même à froid, montrant ainsi la décomposition du fluorure de sodium et la formation intermédiaire du fluorhydrate de fluorure.

Réciproquement, l'acide fluorhydrique décompose le chlorure de sodium, grâce à l'excès thermique du sel acide; ces déplacements réciproques étant tout à fait semblables à ceux que nous avons observés, M. Berthelot et moi, pour les sels de potassium.

FLUORURE D'AMMONIUM.

La neutralisation de l'acide fluorhydrique, dissous ($1^{éq} = 2^{kg}$) par l'ammoniaque en solution aqueuse ($1^{éq} = 2^{lit}$), a dégagé à 13° $+ 15^{Cal},2$ (moyenne des nombres : $+ 15^{Cal},23$; $+ 15^{Cal},19$) :

$$AzH^3 \text{ diss. } (1^{éq} = 2^{lit}) + HF (1^{éq} = 2^{kg}) = AzH^4F \text{ diss. } \quad + 15^{Cal},2$$

La chaleur de dissolution du fluorhydrate d'ammoniaque dans l'eau ayant été trouvée par Favre égale à $- 1^{Cal},5$, on peut calculer la chaleur de formation de ce sel, à partir de ces éléments gazeux, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial......	AzH^3 gaz	HF gaz	Aq
État final	AzH^4F diss.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
AzH^3 gaz + Aq = AzH^3 dissous	+ 8,82
HF gaz + Aq = HF dissous......... ...	+ 11,8
AzH^3 diss. + HF diss. = AzH^4F diss.....	+ 15,2

Deuxième cycle.

AzH^3 gaz + HF gaz = AzH^4F solide......	+ x
AzH^4F solide + Aq = AzH^4F dissous.....	− 1,5

d'où

$$x - 1,5 = 35^{Cal},8; \quad x = 37^{Cal},3.$$

Comparons cette valeur à la chaleur de formation du chlorhydrate d'ammoniaque, chaleur mesurée à partir des éléments gazeux :

$$AzH^3 \text{ gaz} + HCl \text{ gaz} = AzH^4Cl \text{ solide}... \quad + 42^{Cal},5$$

On voit que, ici encore, la chaleur de formation du chlorure est notablement supérieure à celle du fluorure.

FLUORURE DE BARYUM.

Quand on neutralise une solution de baryte ($1^{éq} = 6^{lit}$) par le poids équivalent d'acide fluorhydrique ($1^{éq} = 2^{kg}$), la solution reste transparente pendant quelques secondes, puis se trouble et laisse déposer du fluorure de baryum pendant quelques minutes en dégageant de la chaleur; mais cette dernière quantité est très faible. Je m'en suis assuré de la manière suivante.

J'ai pris des solutions de soude et d'acide fluorhydrique à des concentrations telles, que la température du mélange s'élève d'une quantité égale à celle dont s'élevait le mélange de baryte et d'acide fluorhydrique, et je m'en suis servi pour étudier comparativement la marche du thermomètre dans les deux réactions, dont la première peut être considérée comme se passant dans un temps très court. Voici les nombres de deux de ces expériences :

Temps.	Température initiale du mélange de NaO + HCl.	de HF + BaO.
s	o	o
0	10,01	10,62
15	11,88	12,34
30	12,10	12,64
45	12,14	12,70
60	12,17	12,74
90	12,17	12,74
120	12,16	12,74
180	12,15	12,74
240	12,14	12,735

Puis la température diminue régulièrement.

Ces nombres montrent que les $\frac{99}{100}$ environ de la quantité totale de chaleur se dégagent dans le premier quart de minute. En effet, l'expérience faite avec la soude et l'acide

chlorhydrique montre qu'il faut prendre l'élévation de température marquée dans ces circonstances par le thermomètre, au bout d'une minute, pour avoir l'élévation de température produite en réalité pendant le premier quart de minute; or, au bout de ce temps, on a 2°,12 d'élévation, l'élévation totale s'élevant à 2°,15.

Le rapport $\frac{2^\circ,12}{2^\circ,15} = \frac{215}{215} - \frac{3}{215}$ est égal sensiblement à $\frac{100}{100} - \frac{1}{100} = \frac{99}{100}$.

La quantité totale de chaleur dégagée dans cette réaction a été trouvée, à 11°, $+17^{Cal},36$, $+17^{Cal},50$:

BaO diss. ($1^{éq} = 6^{lit}$) + HF diss. ($1^{éq} = 2^{kg}$) = BaF pr. $+17^{Cal},4$

Une partie du fluorure de baryum est restée dissoute.

Pour la déterminer, j'ai pris un poids connu de cette solution que j'ai évaporée avec un petit excès d'acide sulfurique. Le poids de sulfate de baryte trouvé m'a donné comme fluorure de baryum dissous dans un litre à 10° $2^{gr},83$, ce qui fait environ $\frac{1}{4}$ du poids total de fluorure formé.

Je n'ai pu rapporter la chaleur de neutralisation du fluorure de baryum au sel totalement dissous; car, si l'on recueille le fluorure ainsi précipité, qu'on le sèche, il ne se dissout plus à froid dans l'eau.

On peut calculer la chaleur de formation du fluorure de baryum à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.........	$BaHO^2$ solide	HF gaz	Aq
État final..........	BaF préc.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
$BaHO^2$ solide + Aq = BaO dissous	+ 5,1
HF gaz + Aq = HF dissous	+11,8
BaO dissous + HF dissous = BaF précipité....	+17,4

Deuxième cycle.

$BaHO^2$ sol. + HF gaz = BaF sol. + H^2O^2 sol. .	+ x
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide................	− 1,44

d'où

$$x - 1{,}44 = +34^{Cal},3;\quad x = +35^{Cal},7.$$

On a donc

$BaHO^2$ sol. + HF gaz = BaF sol. + H^2O^2 sol...... $+35^{Cal},7$

Ce nombre est celui que l'on obtient en supposant tout le fluorure précipité. Le nombre véritable serait un peu plus fort, mais la différence est peu considérable, d'après les expériences précédentes.

FLUORURE DE STRONTIUM.

Les mêmes circonstances qu'avec la baryte se présentent dans la neutralisation d'une solution de strontiane ($1^{éq} = 10^{lit}$) par l'acide fluorhydrique ($1^{éq} = 2^{kg}$); seulement, le fluorure de strontium étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le fluorure de baryum, il se précipite immédiatement presque totalement, et le phénomène de la précipitation ne se laisse plus constater au thermomètre; j'ai trouvé vers 11° les nombres $17^{Cal},87$, $17^{Cal},96$,

StO($1^{éq} = 10^{lit}$) + HF($1^{éq} = 2^{kg}$) = StF préc..... $+17^{Cal},9$

La chaleur de formation du fluorure de strontium, à partir de la strontiane hydratée solide et de l'acide fluorhydrique gazeux, peut se déduire des deux cycles suivants :

État initial	$StHO^2$ solide	HF gaz	Aq
État final...........	StF préc.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
$StHO^2$ solide + Aq = StO dissous	+ 4,8
HF gaz + Aq = HF dissous................	+11,8
StO dissous + HF dissous = StF précipité.....	+17,9

Deuxième cycle.

$StHO^2$ sol. + HF gaz = StF sol. + H^2O^2 sol....	+ x
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide	— 1,44

d'où

$$x - 1,44 = 34^{Cal},5; \quad x = 35^{Cal},9.$$

On a donc

$StHO^2$ sol. + HF gaz = StF sol. + H^2O^2 sol...	$+35^{Cal},9$

A partir de

St solide + F gaz = StF solide + A.........	$+74^{Cal},3$

et en supposant A = 37,5, on a

St + F = StF.....	$+111^{Cal},8$

FLUORURE DE CALCIUM.

J'ai trouvé pour la chaleur de neutralisation d'une solution de chaux ($1^{éq}$ dissous dans 25^{lit}), par le poids équivalent d'acide fluorhydrique ($1^{éq} = 2^{kg}$) vers 11°, les nombres $+18^{Cal},63$, $+18^{Cal},63$. Le fluorure de calcium étant complètement insoluble, on a rigoureusement

CaO ($1^{éq} = 25^{lit}$) + HF ($1^{éq} = 2^{lit}$) = CaF préc....	$+18^{Cal},6$

On peut calculer la chaleur de formation de ce conposé à l'aide des deux cycles suivants :

État initial..	$CaHO^2$ solide	HF gaz	Aq
État final..........	CaF préc.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
$CaHO^2$ + Aq = CaO dissous................	+ 1,45
HF gaz + Aq = HF dissous	+11,8
CaO dissous + HF dissous = CaF précipité	+18,6

Deuxième cycle.

$CaHO^2$ sol. + HF gaz = CaF sol. + H^2O^2 sol...	+ x
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide	— 1,44

d'où

$$x - 1,44 = 31^{Cal},9; \quad x = 33^{Cal},3.$$

On a donc

$CaHO^2$ sol. + HF gaz = CaF sol. + H^2O^2 sol. . . . . . + $33^{Cal},3$

On peut de même calculer la chaleur de formation du fluorure de calcium à partir du fluor gazeux et du calcium solide. On trouve que

Ca solide + F gaz = CaF solide + A. . . . . + $71^{Cal},0$

et, en donnant à A sa valeur hypothétique, on a

Ca solide + F gaz = CaF solide. . . . . + $108^{Cal},5$

FLUORURE DE MAGNÉSIUM.

Le fluorure de magnésium étant insoluble dans l'eau, j'ai dû déterminer la chaleur de neutralisation de ce composé par double décomposition entre deux solutions équivalentes de fluorure de potassium ($1^{éq} = 2^{kg}$) et de sulfate de magnésie ($1^{éq} = 2^{lit}$).

J'ai trouvé à 10° pour cette réaction $-0^{Cal},89$, $-0^{Cal},85$; d'où

$MgSO^4$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) + KF ($1^{éq} = 2^{kg}$)
= MgF précipité + KSO^4 dissous. . . . $-0^{Cal},87$

On peut en déduire la chaleur de neutralisation de la magnésie par l'acide fluorhydrique à l'aide des deux cycles suivants :

État init.	MgO,HO pr.	KO diss.	HSO^4 diss.	HF diss.	Aq
État final.	MgF pr.	KSO^4 diss.	»	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
MgO, HO préc. + HSO^4 diss. = MgO, SO^3 diss.	+15,6
KO dissous + HF dissous = KF dissous.	+16,13
KF diss. + $MgSO^4$ diss. = MgF pr. + KSO^4 diss.	− 0,87

Deuxième cycle.

MgO, HO préc. + HF diss. = MgF préc.	$+x$
KO dissous + HSO^4 dissous = KSO^4 dissous ...	+15,7

d'où

$$x - 15,7 = 30^{Cal},84; \quad x = +15^{Cal},2.$$

La chaleur de neutralisation

MgO préc. + HF diss ($1^{éq} = 2^{kg}$) = MgF préc. .... $+15^{Cal},2$

On peut calculer la chaleur de formation du fluorure de magnésium, à partir de la magnésie précipitée et de l'acide fluorhydrique gazeux, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial	MgO, HO préc.	HF gaz	Aq
État final	MgF préc.	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
MgO, HO + Aq.	0
HF + Aq = HF dissous	+11,8
MgO, HO préc. + HF diss. = MgF préc	+15,2

Deuxième cycle.

MgO, HO pr. + HF gaz = MgF sol. + H^2O^2 sol.	$+x$
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide	−1,44

d'où

$$x - 1,44 = 27^{Cal},0; \quad x = 28^{Cal},4.$$

On a donc

MgO, HO préc. + HF gaz = MgF sol. + H^2O^2 sol. $+28^{Cal},4$

Si l'on calcule la chaleur dégagée par l'union des éléments, on trouve que

Mg solide + F gaz = MgF + A......... $+67^{Cal},4$

La valeur hypothétique de la formation de MgF serait $+104^{Cal},9$.

La précipitation du fluorure de magnésium se fait avec absorption de chaleur; cette absorption provient de l'inégalité des chaleurs de dissolution des différents corps mis en jeu. Si nous faisons, en effet, le calcul de la chaleur dégagée par cette réaction en l'absence du dissolvant, nous trouverons qu'elle dégage $+15^{Cal},6$, les acides fluorhydrique et sulfurique étant pris à l'état liquide pour avoir des états comparables :

$MgSO^4$ sol. + KF sol. = MgF sol. + KSO^4 sol. .... $+15^{Cal},6$

FLUORURE DE PLOMB.

Le fluorure de plomb étant insoluble dans l'eau comme son oxyde, j'ai mesuré sa chaleur de formation en mesurant la chaleur dégagée dans la décomposition d'une solution d'azotate de plomb ($1^{éq} = 2^{lit}$) par la quantité exactement équivalente de fluorure de potassium ($1^{éq} = 2^{kg}$); l'expérience donne vers 10° les nombres $+1^{Cal},08$, $+1^{Cal},16$; d'où

PbO, AzO^5 ($1^{éq} = 2^{lit}$) + KF ($1^{éq} = 2^{kg}$)
= PbF précipité + KO, AzO^5 dissous.. $+1^{Cal},1$

Le fluorure de plomb précipité entraîne bien avec lui un peu d'azotate, mais cette quantité est négligeable.

Vers 10° on a

PbO, HO précipité + HF dissous = PbF précipité.... $11^{Cal},1$

On peut calculer la chaleur de formation du fluorure de plomb à partir de l'oxyde de plomb précipité et de l'acide fluorhydrique anhydre au moyen des deux cycles suivants :

État initial.	PbO, HO pré.	HO, AzO^5 diss.	HF gaz	KO diss.	Aq
État final..	PbF préc.	KO, AzO^5 diss.		Aq	»

Premier cycle.

	Cal
HF gaz + Aq = HF dissous	+11,8
KO dissous + HF dissous = KF dissous	+16,1
PbO, HO précipité + AzO^5 diss. = PbO, AzO^5 diss. . .	+ 7,7
KF dis. + PbO, AzO^5 dis. = PbF préc. + KO, AzO^5 diss.	+ 1,5

Deuxième cycle.

PbO, HO solide + HF gaz = PbF sol. + H^2O^2 sol.	$+x$
KO dissous + AzO^5 dissous = KO, AzO^5 dissous . .	$+13^{Cal},8$
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide	$-1^{Cal},44$

$$x + 13,8 - 1,44 = -36^{Cal},7,$$

d'où

$$x = 24^{Cal},3.$$

La chaleur de formation du fluorure de plomb, à partir des éléments, est de

Pb solide + F gaz = PbF solide + A . . . $+15^{Cal},1$

La valeur hypothétique serait donc

Pb + F = PbF .... $+52^{Cal},6$

FLUORURE D'ARGENT ANHYDRE.

On connaît deux fluorures d'argent analogues par leur composition aux fluorures de potassium; le fluorure anhydre AgF et le fluorure d'argent hydraté AgF, 4HO; j'ai mesuré la chaleur de formation du premier à partir de l'oxyde d'argent précipité et de l'acide fluorhydrique gazeux, et la chaleur d'hydratation du second de ces composés.

Pour préparer le fluorure d'argent anhydre, il faut, d'après M. Fremy et les autres observateurs, dessécher le fluorure d'argent hydraté dans le vide, puis le fondre pour décomposer l'oxyfluorure formé.

Le fluorure d'argent ainsi obtenu se présente sous la forme d'une substance cornée, noire et brillante, mélangée d'argent métallique; j'ai pu obtenir cependant ce composé sous forme d'une poudre amorphe, jaune d'or, se dissolvant dans l'eau sans résidu sensible, en opérant de la manière suivante : on fait cristalliser une solution sursaturée de fluorure d'argent par l'addition d'un petit cristal de fluorure d'argent hydraté en remuant constamment la solution légèrement refroidie. La bouillie cristalline est placée dans le vide sec. Au bout d'une heure environ toute la surface est devenue jaune et le fluorure s'est complètement agglutiné; on le retire, puis on le pulvérise avec un écraseur en platine ou en argent le plus rapidement possible; on renouvelle cette opération de temps en temps. Au bout de trois à quatre jours, si l'on a fait le vide à 10^{mm} de mercure, on a du fluorure d'argent parfaitement pur et sec.

J'ai fait l'analyse de ce composé de la manière suivante :

On débarrasse ce composé de son acide fluorhydrique en le chauffant avec un peu d'acide sulfurique concentré, puis on dose l'argent du sulfate d'argent ainsi obtenu.

Pour doser le fluor, on vérifiait la neutralité de la solution du fluorure, c'est-à-dire que le fluor et l'argent étaient bien dans le rapport des équivalents. On ne peut constater directement la neutralité des solutions étendues de fluorure, car elles sont acides aux réactifs colorés; il faut d'abord précipiter l'argent à l'état de chlorure, en ajoutant à la solution un petit excès de chlorure de potassium.

Au bout du 2e jour j'ai trouvé......	Ag	84,24	84,28
» 4e »	Ag	84,68	84,80
La théorie exige pour AgF anhydre ..	Ag	»	85,05

La chaleur de dissolution de ce composé dans une grande quantité d'eau a été trouvée vers 10° de $+ 3^{Cal},46$, $3^{Cal},39$:

$$\text{AgF solide} + n\text{Aq} = \text{AgF dissous} \ldots \quad + 3^{Cal},4$$

Pour obtenir la chaleur de neutralisation de l'oxyde d'argent précipité par l'acide fluorhydrique dissous, j'ai décomposé par la potasse ($1^{éq} = 2^{lit}$) une solution bien neutre de fluorure d'argent ($1^{éq} = 2^{kg}$). J'ai trouvé à 10° les nombres $+ 8^{Cal},84$ et $8^{Cal},75$ pour la réaction :

AgF dissous ($1^{éq} = 2^{kg}$) + KO ($1^{éq} = 2^{lit}$)
= AgO précipité + KF dissous .... $+ 8^{Cal},8$

on en conclut que

AgO précipité + HF diss. ($1^{éq} = 2^{kg}$) = AgF diss... $+ 7^{Cal},3$

Ce nombre a été vérifié en dissolvant un poids connu d'oxyde d'argent précipité dans le poids correspondant d'acide fluorhydrique et en tenant compte du petit résidu, car la dissolution totale est très lente à froid.

Ces données permettent de calculer la chaleur de formation du fluorure d'argent à partir de l'acide fluorhydrique gazeux et de l'oxyde d'argent par les deux cycles suivants :

État initial........	AgO précipité	HF gaz	Aq
État final.........	AgF dissous	»	Aq

Premier cycle.

AgO précipité + Aq.....................	0
HF gaz + Aq = HF dissous...............	$+ 11^{Cal},8$
AgO précipité + HF dissous = AgF dissous...	$+ 7^{Cal},3$

Deuxième cycle.

AgO solide + HF gaz = AgF solide + HO solide.	x
HO solide = HO liquide....................	$- 0^{Cal},72$
AgF solide + Aq = AgF dissous............	$+ 3^{Cal},4$

$$x + 2,7 = 19^{Cal},1,$$

d'où

$$x = + 16^{Cal},4.$$

On a donc

AgO précipité + HF gaz = AgF solide + HO solide. $+16^{Cal},4$

A partir de l'argent métallique et du fluor gazeux, on aurait

Ag solide + F gaz = AgF + A. $-11^{Cal},9$

et en donnant à A sa valeur hypothétique $+37^{Cal},5$

Ag solide + F gaz = AgF solide... $25^{Cal},6$

FLUORURE D'ARGENT HYDRATÉ.

Pour obtenir ce composé bien cristallisé, on évapore au bain-marie une solution neutre de fluorure d'argent, jusqu'à ce que le liquide soit recouvert par une couche de fluorure anhydre; on cesse alors de chauffer la capsule de platine, on décante la solution refroidie qui ne cristallise pas, car elle est sursaturée, mais il suffit d'y projeter une parcelle de fluorure d'argent hydraté pour le faire cristalliser complètement et instantanément. On obtient ainsi le fluorure d'argent AgF,4HO qu'il est difficile de séparer complètement de son eau mère par compression entre des feuilles de papier buvard.

Il vaut mieux, pour l'obtenir pur, redissoudre presque entièrement les cristaux en ajoutant de l'eau goutte à goutte, puis placer cette solution dans le vide ou mieux dans l'air sec.

Elle cristallise alors lentement sans se sursaturer et l'on peut obtenir ainsi de très beaux cristaux.

Analysés comme je l'ai indiqué précédemment, j'ai trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Ag............	66,11	66,25
Fl.............	11,61	11,65
HO............	22,28	22,10
	100,00	100,00

J'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution de ce composé vers 10°, les nombres $-1^{Cal},42$, $-1^{Cal},56$

$$AgF, 4HO + n Aq = AgF \text{ dissous} \ldots \quad -1^{Cal},5$$

On peut en déduire la chaleur d'hydratation du fluorure à partir de l'eau liquide

$$AgF \text{ solide} + 4HO \text{ liquide} = AgF\,4HO \text{ solide} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},9$$

Pour le fluorure de potassium, la fixation des $4^{éq}$ d'eau dégage $+4^{Cal},6$; les deux valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur.

J'ai essayé d'obtenir le fluorhydrate de fluorure d'argent, mais je n'ai pas réussi.

Quand on fait cristalliser dans le vide une solution de fluorure d'argent contenant un excès d'acide fluorhydrique, on obtient d'abord une croûte de fluorure d'argent brun noirâtre, amorphe, mais ne contenant pas d'acide en excès ; on obtient ensuite un mélange des fluorures d'argent à $4^{éq}$ et $2^{éq}$ d'eau, mais jamais le fluorhydrate.

Pensant que cet insuccès tenait au peu de stabilité de ce composé en présence de l'eau, j'ai versé de l'acide fluorhydrique anhydre sur du fluorure d'argent hydraté, mais sec ; il y a un très grand dégagement de chaleur, mais le fluorure se liquéfie en donnant un liquide fumant, incristallisable tant qu'il n'a pas perdu tout l'acide fluorhydrique en excès.

Voulant éviter l'eau complètement, j'ai versé de l'acide fluorhydrique anhydre sur du fluorure d'argent anhydre : dans ce cas il paraît y avoir combinaison, car il y a un dégagement de chaleur suffisant pour volatiliser presque totalement l'acide, et, quand on essaye de dessécher le résidu dans l'air sec, le produit obtenu ne contient plus d'acide en excès.

L'acide fluorhydrique gazeux passant sur du fluorure d'argent sec donne des résultats du même genre.

Il est probable que, s'il existe, ce composé a une très forte tension de dissociation à la température ordinaire.

FLUORURE D'ANTIMOINE.

L'acide fluorhydrique, même très étendu, jouit de la propriété de dissoudre l'oxyde et les autres sels d'antimoine décomposables par l'eau. Le fluorure d'antimoine est donc soluble dans l'eau sans décomposition. Cette propriété exceptionnelle pouvant servir, comme je le montrerai, à mesurer la chaleur de formation des sels d'antimoine, j'ai étudié l'action de l'eau et de l'acide fluorhydrique sur ce composé.

Pour préparer le fluorure d'antimoine, Dumas et Berzélius ont indiqué comme méthode la calcination du fluorure de mercure avec un excès d'oxyde d'antimoine. Ce procédé donnant de très mauvais résultats, j'ai préféré employer la méthode beaucoup plus commode de Flückiger : je dissous de l'oxyde d'antimoine pur dans de l'acide fluorhydrique en excès; on évapore ensuite doucement au bain-marie la solution jusqu'à ce qu'il se forme un voile à la surface. Par refroidissement, on obtient de longues aiguilles de fluorure d'antimoine. Ces cristaux séparés de leur eau mère sont desséchés rapidement dans du papier buvard. Il faut les conserver dans des bouteilles de gutta-percha, car ils sont assez volatils pour attaquer rapidement les flacons de verre dans lesquels on essaye de les conserver.

Pour analyser ces composés, il faut d'abord se débarrasser de l'acide fluorhydrique, ce qui se fait en chauffant légèrement dans une capsule de platine le fluorure d'antimoine avec un petit excès d'acide sulfurique, on dissout le produit résultant dans du bitartrate de soude, et de la solution on précipite l'antimoine à l'état de sulfure, qu'on recueille sur un filtre taré qu'on sèche à 100°. Il faut

toujours avoir soin de chauffer une partie du sulfure dans un courant d'acide carbonique sec, car le produit renferme toujours de 1 à 2 pour 100 d'eau.

	Trouvé.	Théorie.
Sb............	67,92 67,97 67,81	68,15

Pour doser le fluor dans ce composé, j'ai essayé d'abord de le précipiter à l'état de fluorure de calcium par le sulfhydrate de calcium, comme l'indique M. Marignac, mais je ne suis pas arrivé à de meilleurs résultats dans cette voie.

Le procédé suivant donne au contraire très exactement la teneur en fluor. Dans la dissolution de fluorure d'antimoine dans l'eau, on peut doser alcalimétriquement le fluor par la potasse ou la baryte en se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur, lorsqu'on a soin d'opérer dans une solution étendue placée dans un vase de platine ou d'argent. Il ne se forme pas d'oxyfluorure dans ces conditions, comme on peut le vérifier d'une façon indirecte, mais précise. En effet, prenons un certain poids d'une solution titrée d'acide fluorhydrique, puis dissolvons-y une certaine quantité d'oxyde d'antimoine pur. On constate que le titre alcalimétrique ne change pas, ce qui prouve bien que le précipité ne conserve pas de fluor.

	Calculé.	Théorie.
Fl...............	31,55 31,30	31,85

J'ai commencé par étudier la dissolution dans l'eau du fluorure d'antimoine et la chaleur de dilution de ses solutions.

Comme on opère nécessairement par pesées du liquide calorimétrique, il faut tenir compte de la chaleur spéci-

fique du liquide. Pour la mesurer, la solution de fluorure attaquant le verre, j'ai placé de l'eau pure dans la petite bouteille à chaleurs spécifiques, le calorimètre contenant le liquide dont je voulais mesurer la chaleur spécifique. Les nombres obtenus par cette méthode sont suffisamment concordants, comme le montre le Tableau suivant qui donne en même temps la chaleur dégagée dans la dissolution du fluorure d'antimoine dans des quantités d'eau variables à 13°.

		Chaleurs spécifiques.	
	Cal		
$SbF^3 + 101 H^2O^2 = SbF^3$ diss...	$-1,42$	0,899	0,897
$SbF^3 + 229 H^2O^2$ » ..	$-1,61$	0,945	0,943
$SbF^3 + 407 H^2O^2$ » ..	$-2,00$	0,970	0,974
$SbF^3 + 89 H^2O^2$ » ..	$-1,26$	0,890	0,895
$SbF^3 + 274 H^2O^2$ » ..	$-1,70$	0,954	0,957
$SbF^3 + 58 H^2O^2$ » ..	$-1,16$	0,805	0,807
$SbF^3 + 219 H^2O^2$ » ..	$-1,62$	0,940	0,943
$SbF^3 + 344 H^2O^2$ » ..	$-1,88$	0,963	»
$SbF^3 + 111 H^2O^2$ » ..	$-1,41$	»	»
$SbF^3 + 221 H^2O^2$ » ..	$-1,68$	»	»

Dans chacune de ces quatre séries d'expériences, le premier nombre est obtenu en dissolvant directement le fluorure dans l'eau; les autres se déduisent de la chaleur absorbée par la dilution de la solution ainsi obtenue.

Si nous rangeons les valeurs obtenues pour la chaleur de dissolution du fluorure d'antimoine suivant la quantité d'eau qui le dissout.

		Chaleurs spécifiques.	
	Cal		
$SbF^3 + 58 H^2O^2$.........	$-1,16$	0,805	0,807
$SbF^3 + 89 H^2O^2$.........	$-1,26$	0,890	0,895
$SbF^3 + 101 H^2O^2$.........	$-1,42$	0,899	0,897
$SbF^3 + 111 H^2O^2$.........	$-1,41$	»	»
$SbF^3 + 219 H^2O^2$.........	$-1,62$	0,940	0,943
$SbF^3 + 221 H^2O^2$.........	$-1,68$	»	»

		Chaleurs spécifiques.	
	Cal		
$SbF^3 + 229 H^2O^2$	$-1,61$	0,945	0,943
$SbF^3 + 274 H^2O^2$	$-1,70$	0,954	0,957
$SbF^3 + 344 H^2O^2$	$-1,88$	0,963	»
$SbF^3 + 407 H^2O^2$	$-2,00$	0,970	0,974

On voit que l'absorption de chaleur croît avec la dilution et tend vers — $2^{Cal},0$ pour des solutions très étendues; le fluorure d'antimoine se comporte donc comme un sel stable dans sa dissolution.

Pour mesurer l'action de l'acide fluorhydrique sur le fluorure d'antimoine, j'ai opéré comme dans le cas précédent, l'eau pure étant remplacée par une solution étendue d'acide fluorhydrique ($1^{éq} = 2^{kg}$), j'ai trouvé que

			Cal
$SbF^3 + 1,358$	$(HF + 110 H^2O^2)$	$= SbF^3$ dissous	$-0,03$
$SbF^3 + 2,629$	»	»	$+0,09$
$SbF^3 + 4,104$	»	»	$+0,24$
$SbF^3 + 2,031$	»	»	$+0,08$
$SbF^3 + 4,310$	»	»	$+0,29$
$SbF^3 + 6,601$	»	»	$+0,29$

On voit donc que, lorsqu'il y a en présence plus de $4^{éq}$ d'acide fluorhydrique pour $1^{éq}$ de fluorure d'antimoine une nouvelle dose d'acide ne produit plus d'effet thermique appréciable. D'après la courbe représentant ces expériences, on voit que la chaleur dégagée est très faible et sensiblement nulle dès qu'il y a $3^{éq}$ d'acide fluorhydrique pour $1^{éq}$ d'antimoine.

Ces expériences conduisent à une conclusion plus importante.

La chaleur dégagée dans cette réaction est la somme algébrique de deux effets qui se passent simultanément :

1° La chaleur absorbée par la dilution du fluorure.

2° L'action de l'acide fluorhydrique sur ce sel.

Comme dans cette dernière réaction il y a un dégage-

ment de chaleur notable égal à $2^{Cal},00 + 0^{Cal},24$ pour $SbF^3 + 4,10(HF + 110H^2O^2)$, on peut en conclure qu'il se forme un fluorhydrate de fluorure d'antimoine qui répondrait à la formule $SbF^3 + 3HF$.

Je n'ai pu isoler ce composé à l'état de pureté.

Cependant, lorsqu'on traite une solution concentrée de fluorure par l'acide fluorhydrique très concentré et pur, on obtient un fluorure cristallisé acide perdant rapidement de l'acide fluorhydrique quand on cherche à le dessécher.

Pour déterminer la chaleur de formation de fluorure d'antimoine, il nous suffira maintenant de dissoudre l'oxyde d'antimoine dans un excès d'acide fluorhydrique ; j'ai pris pour $1^{éq}$ d'oxyde $7^{éq}$ d'acide étendu ($1^{éq} = 2^{kg}$).

On prend un excès d'acide, car l'oxyde se dissout très lentement quand on ne prend que la quantité rigoureusement équivalente.

J'ai trouvé que cette dissolution dégage $+10^{Cal},1$ par équivalent d'oxyde prismatique.

On peut calculer la chaleur de formation du fluorure d'antimoine par les deux cycles suivants :

État initial.....	SbO^3 prismat.	7 HF gaz	Aq
État final.....	SbF^3 dissous	3 HF diss.	Aq

Premier cycle.

7 HF gaz + Aq = 7 HF dissous...........	$+ 7 \times 11.8$
SbO^3 sol. + 7 HF dissous = SbF^3 dissous....	$+ 10^{Cal},1$

Deuxième cycle.

bO^3 sol. prismat. + 3 HF gaz = SbF^3 sol. + 3 HO sol....	$+ x$
HF gaz + Aq = + 4 HF dissous..................	$+ 4 \times 11^{Cal},8$
HO solide = 3 HO liquide..........................	$- 3 \times 0,72$
F^3 solide + 4 HF dissous = SbF^3 dissous............	$+ 0,29$

d'où

$$x - 1,87 = + 45,5 \quad x = 47^{Cal},4.$$

On a donc

$$SbO^3 \text{ pris} + 3HF \text{ gaz} = SbF^3 \text{ sol.} + 3HO \text{ sol.} \dots\dots \quad +47^{Cal},4$$

A partir des éléments on aurait

$$Sb + 3F = SbF^3 + 3A + 25^{Cal},5 = +138^{Cal},0.$$

La chaleur de formation du fluorure d'antimoine ainsi trouvée montre pourquoi ce composé n'est pas décomposé par l'eau.

En effet, d'après M. Berthelot (*Méc. chim.*, t. II, p. 568), voici la condition nécessaire et suffisante pour que cette décomposition n'ait pas lieu : il faut que l'on ait entre la chaleur de formation du fluorure et de l'oxyde d'antimoine, de l'acide fluorhydrique en solution étendue dans l'eau, l'inégalité suivante.

Désignons par la notation $(Sb + F^3)$ la chaleur de formation du fluorure d'antimoine à partir de l'antimoine métallique et du fluor gazeux, par $(H + F)$ celle de l'acide fluorhydrique, par $(Sb + O^3)$ celle de l'oxyde

$$(Sb + F^3) > (Sb + O^3) + 3[(H + F) + 11,8 - 34,5]$$

ou bien

$$(Sb + F^3) - 3(H + F) > (Sb + O^3) + 3(11,8 - 34,5).$$

En prenant pour la chaleur de formation de l'oxyde le nombre 84,0, d'après M. Berthelot, ou le nombre 83,7, d'après M. Thomsen,

$$(Sb + F^3) - 3(H + F) = +25^{Cal},5,$$
$$(Sb + O^3) + 3(11,8 - 34,5) = +15^{Cal},6.$$

Par conséquent, le fluorure d'antimoine ne doit pas être décomposé par l'eau : c'est ce que l'expérience confirme; au contraire, le chlorure d'antimoine est décomposé par l'eau, parce que sa chaleur de formation ne surpasse pas celle de l'oxyde d'une quantité supérieure à $+4^{Cal},8$ pour

chaque équivalent de chlore, la stabilité relative du fluorure d'antimoine en présence de l'eau, opposée à la décomposition du chlorure, fournit donc une nouvelle vérification des données thermiques. Dans ces mesures, il n'est pas indifférent de partir de l'une ou de l'autre des deux variétés d'oxyde d'antimoine.

En effet, ces deux variétés cristallographiques jouissent de stabilités différentes, la variété la plus stable étant la forme prismatique, contrairement à ce qui arrive avec l'acide arsénieux. Mes expériences confirment ce résultat, car ces deux espèces d'oxyde d'antimoine se dissolvent dans l'acide fluorhydrique en dégageant des quantités de chaleur différentes.

Pour l'oxyde octaédrique.	$10^{Cal},1$	$(+10^{Cal},06 \quad +10^{Cal},19)$
Pour l'oxyde prismatique.	$9^{Cal},5$	$(+9^{Cal},45 \quad +9^{Cal},57)$

On peut en déduire que la transformation de l'oxyde octaédrique en oxyde prismatique dégage $+0^{Cal},6$.

$$SbO^3 \text{ sol. prismat.} = SbO^3 \text{ sol. octaédrique.} \quad +0^{Cal},6$$

L'oxyde d'antimoine amorphe paraît se comporter comme l'oxyde prismatique, car, en se dissolvant dans l'acide fluorhydrique, il dégage la même quantité de chaleur.

CHALEUR DE FORMATION DU CHLORURE D'ANTIMOINE.

Le chlorure d'antimoine est, comme on le sait, décomposé par l'eau, en donnant, suivant la portion d'eau ajoutée, les oxychlorures SbO^2Cl, Sb^2O^5Cl, ou l'oxyde d'antimoine.

J'ai étudié ces réactions au point de vue thermique en mesurant la chaleur de formation de ces composés à partir de l'oxyde d'antimoine cristallisé et de l'acide chlorhydrique gazeux, seuls composants définis que l'on puisse employer dans les déterminations calorimétriques.

Cette mesure n'avait pas été faite, M. Thomsen, dans des mesures analogues, ayant opéré non sur l'oxyde anhydre, mais sur un corps qu'il regarde comme un oxyde hydraté et qui ne présente pas en réalité une composition bien définie, retenant soit du chlore, soit de la soude, suivant les conditions.

Deux méthodes différentes m'ont donné le même résultat.

1° On dissout un poids déterminé de chlorure d'antimoine dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis le poids d'oxyde correspondant dans une solution d'acide chlorhydrique, telle que l'état final fût le même que dans le cas précédent, tout étant dissous. Des nombres observés vers 9°, de la chaleur de dissolution et de dilution de l'acide chlorhydrique, on déduit le résultat cherché à l'aide des deux cycles suivants :

État initial.	SbO^3 sol., $3HCl$ gaz	$11,90(HCl + 18,60H^2O^2)$
État final..	$SbCl^3$ dissous	$11,90(HCl + 18,72H^2O^2)$

Premier cycle.

$3HCl$ gaz $+ 11,90(HCl + 18,60H^2O^2)$
$= 14,90(HCl + 14,85H^2O^2)$ .... $+47^{Cal},97$
SbO^3 sol. $+ 14,90(HCl + 14,85H^2O^2)$
$= SbCl^3$ diss. $+ 11,90(HCl + 18,72H^2O^2)$. $+ 0^{Cal},75$

Deuxième cycle.

SbO^3 sol. prismat. $+ 3HCl$ gaz
$= SbCl^3$ sol. $+ 3HO$ sol. .... $+x$
$3HO$ sol. $= 3HO$ liq. .... $-2^{Cal},16$
$11,90(HCl + 18,60H^2O^2) + (0,12H^2O^2)$
$= 11,9(HCl + 18,72H^2O^2)$ .... $+0,05$
$SbCl^3$ sol. $+ 11,90(HCl + 18,72H^2O^2)$
$= SbCl^3$ diss. $+ 11,90(HCl + 18,72H^2O^2)$.. $+3^{Cal},46$

d'où

$$x + 0,05 + 3^{Cal},46 - 2,16 = 47,97 + 0,75,$$
$$x = +47^{Cal},37.$$

La chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'acide concentré a été calculée à l'aide des deux cycles suivants :

État initial....	14,90 HCl gaz	$14,90 \times 200 H^2O^2$
État final.....	14,90	(HCl diss. $200 H^2O^2$)

Premier cycle.

11,90 (HCl gaz + $18,60 H^2O^2$)
= 11,90 (HCl diss. dans $18,60 H^2O^2$) + 11,90 (17,43 − 0,50)
3 HCl gaz + 11,90 (HCl diss. dans $18,60 H^2O^2$)
= 14,90 (HCl dissous dans $14,85 H^2O^2$).......... + x
14,90 [(HCl + $14,85 H^2O^2$) + $185,15 H^2O^2$]
= 14,90 (HCl diss. dans $200 H^2O^2$)..... + $14,90 \times 0,69$

Deuxième cycle.

14,90 (HCl gaz + $200 H^2O^2$)
= 14,90 (HCl diss. dans $200 H^2O^2$).... + $14,90 \times 17,43$

d'où

$$x = 47,97.$$

Cette méthode est, comme on le voit, assez pénible, soit comme expérience, soit pour le calcul des résultats. Deux expériences du même genre m'ont donné les nombres

$$+ 46,92 ; \quad + 47,42 :$$

on peut en conclure que

SbO^3 anhydre prismatique + 3 HCl gaz
= $SbCl^3$ solide + 3 HO solide................ + $47^{Cal},2$

2° On dissout le chlorure d'antimoine dans une solution très étendue d'acide fluorhydrique (10^{gr} par kilogramme de solution), puis le poids correspondant d'oxyde dans une solution telle que l'état final fût le même. Cette méthode est avantageuse, vu la solubilité du fluorure d'antimoine. On peut calculer la chaleur dégagée à l'aide des deux cycles suivants :

État initial....	SbO^3 solide	3 HCl gaz	6(HF diss. dans 110 H^2O^2
État final.....	$SbCl^3$	diss. dans	6(HF + 110 H^2O^2) + 3 HC

Premier cycle.

3 HCl gaz + 3 × 110 H^2O^2
= (3 HCl + 110 H^2O^2)................ + 3 × $17^{Cal},38$
3(HCl + 110 H^2O^2) + 6(HF + 55 H^2O^2)
= (3 HCl + 6 HF) + 6 × 110 H^2O^2...... − 0,53
SbO^3 + (3 HCl + 6 HF + 6 × 110 H^2O^2)
= $SbCl^3$ dissous dans HF.............. + $9^{Cal},65$

Deuxième cycle.

SbO^3 sol. préc. + 3 HCl gaz
= $SbCl^3$ sol. + 3 HO sol .... + x
3 HO solide = 3 HO liquide................. − 2,16
$SbCl^3$ + 6(HFl + 110 H^2O^2)
= SbO^3 dissous dans HF............... + $16^{Cal},12$
$x + 16^{Cal},12 - 2^{Cal},16 = 9^{Cal},65 - 0,53$.. + $3 \times 17^{Cal},38$

d'où

$$x = 47,26.$$

Une autre expérience m'a donné également vers 9° + $47^{Cal},51$.

J'admettrai comme valeur moyenne + $47^{Cal},4$ pour

SbO^3 sol. pris + 3 HCl gaz = $SbCl^3$ sol. + 3 HO sol. + $47^{Cal},4$

Chaleur de formation de l'oxychlorure SbO^2Cl.—Pour préparer cet oxychlorure cristallisé, j'ai opéré de la manière suivante : à 10 parties de chlorure d'antimoine, on ajoute lentement 7 parties d'eau froide, en ayant soin de remuer constamment le mélange. Il reste une solution de chlorure d'antimoine presque transparente. On laisse reposer ; au bout de quelques jours on a un dépôt cristallin d'oxychlorure qu'on lave à l'éther anhydre.

Analysé, ce composé donne :

	Trouvé.	Calculé.
Sb.........	70,05	70,31
Cl.........	20,21	20,46

La chaleur de formation a été mesurée en le dissolvant vers 9° dans l'acide fluorhydrique étendu et opérant comme pour le chlorure. Le mode de calcul est identique : j'ai trouvé les nombres $+19^{Cal},33$ $+19^{Cal},53$ pour

SbO^3 crist. pris. + HCl gaz = SbO^2Cl sol. + HO sol. $+19^{Cal},4$

Chaleur de formation de l'oxychlorure Sb^2O^5Cl. — L'oxychlorure dont je me suis servi était bien cristallisé en prismes appartenant au système triclinique. Je l'ai obtenu anhydre et pur en décomposant à 250° le chlorure d'antimoine par son poids d'eau. Les cristaux retirés du tube scellé sont lavés à l'éther anhydre.

Voici les résultats de l'analyse de cet oxychlorure :

	Théorie.	Expérience.	
Sb.......	76,36	76,10	76,29
Cl.......	11,11	11,19	11,13

La même méthode que pour les deux composés précédents m'a donné comme chaleur de formation, vers 9°, les nombres

$$+2\times 10,44 \quad \text{et} \quad +2\times 10,51,$$

pour

$2SbO^3$ sol. prismat. + HCl gaz
= Sb^2O^5Cl sol. + HO sol.................. $2\times 10^{Cal},3$

On peut déduire de ces nombres l'action de l'eau sur le chlorure d'antimoine en admettant l'identité des produits formés (oxyde ou oxychlorures).

La décomposition par l'eau étant supposée s'arrêter à l'un des composés SbO^2Cl, Sb^2O^5Cl, SbO^3, elle dégage :

$$SbCl^3 \text{ sol.} + nHO = SbO^2Cl + (n-2)HO + 2HCl = 8^{Cal},36 - 2A_1,$$
$$SbCl^3 \text{ sol.} + nHO = \tfrac{1}{2}Sb^2O^5Cl + (n-\tfrac{5}{2})HO + \tfrac{5}{2}HCl = 8,46 - \tfrac{5}{2}A_2,$$
$$SbCl^3 \text{ sol.} + nHO = SbO^3 \text{ sol.} + (n-3)HO + 3HCl = 7,1 - 3A_3,$$

A étant la chaleur dégagée dans la dilution par une grande quantité d'eau de 1 équivalent d'acide chlorhydrique dont la concentration répond à l'une des formules précédentes.

On voit donc qu'il doit se former d'abord des oxychlorures d'antimoine, leur formation répondant au maximum thermique, et de plus, si A est relativement considérable, que

$$8,36 - 2A_1 > 8,46 - 2,5A_2.$$

C'est l'oxychlorure SbO^2Cl qui répond au maximum thermique; il doit se former de préférence dans ce cas. Mais, comme on ne connaît pas exactement l'état de dissociation des hydrates chlorhydriques dans la liqueur, on ne peut calculer A et en déduire n, c'est-à-dire la quantité d'eau qui, ajoutée au chlorure d'antimoine, fournit l'oxychlorure SbO^2Cl.

Nous ne pouvons qu'indiquer le sens du phénomène, c'est-à-dire la formation d'abord de l'oxychlorure SbO^2Cl, puis celle du composé Sb^2O^5Cl. Ces déductions de la théorie sont conformes aux observations de M. Sabanejeff, relatives à l'action de l'eau sur le chlorure d'antimoine.

J'ai été conduit à refaire ces mesures en les rapportant à un état bien défini, oxyde d'antimoine cristallisé prismatique et gaz chlorhydrique n'ayant pu obtenir l'hydrate $SbO^3, 3HO$, auquel M. Thomsen rapporte ces données.

Dans la méthode de ce savant, d'après les nombres qu'il donne dans son livre de Thermochimie, il y a de nombreuses causes d'incertitude sur l'état final de ces produits. En effet, la décomposition du chlorure d'antimoine par l'eau ne donne pas exactement l'oxychlorure Sb^2O^5Cl, l'équilibre définitif ne s'établissant dans la solution qu'au bout d'un temps très long. En outre, en lavant à l'eau

l'oxychlorure résultant, on lui enlève toujours une notable quantité de chlore [1].

Ce n'est pas tout.

L'oxychlorure, traité par la soude étendue, retient toujours une certaine quantité d'alcali [2] et l'on ne peut par conséquent pas déduire de la perte de titre de la liqueur, comme l'a fait M. Thomsen, la quantité réelle de soude employée pour la transformation de l'oxychlorure en oxyde hydraté.

En raison de ces faits, l'accord des résultats numériques ne peut résulter que d'une compensation accidentelle, telle que la perte de chlore par lavages, compensée par une perte correspondante de titre alcalimétrique résultant de la fixation de la soude.

FLUORURE DE SILICIUM.

La grandeur de la chaleur de formation du fluorure de silicium n'a pas encore été indiquée : j'ai pu cependant la calculer en partant des résultats obtenus par M. Thomsen dans l'action de l'acide fluorhydrique dissous sur la silice, de la chaleur de dissolution dans l'eau du fluorure de silicium, valeur donnée par M. Hammerl, et enfin de mes propres expériences sur la dissolution dans l'eau de l'acide fluorhydrique gazeux, à l'aide des deux cycles suivants :

---

(1) Oxychlorure obtenu en traitant $SbCl^3$ par trente-trois fois son poids d'eau froide et lavé ensuite par décantations successives avec cinquante fois son poids d'eau.

Perte par le lavage :

$0^{éq},52$ (teneur primitive) — $0^{éq},47$ (teneur finale en chlore) = $0^{éq},05$.

(2) L'oxychlorure précédent, étant traité par la soude ($1^{éq} = 10^{lit}$) strictement équivalente, donne une liqueur neutre, dans laquelle on ne retrouve que $0^{éq},45$ au lieu de $0^{éq},47$ de chlore. Il y a donc une perte qui correspond à $\frac{1}{38}$ du poids total de chlore et indique l'existence de quantités correspondantes d'antimonite de soude et d'oxychlorure non décomposé.

État initial...	$3 SiO^2$ sol. préc. $6 HF$ gaz		n Aq
État final....	$2 (HF, SiF^2)$ diss. + SiO^2 préc.		n Aq

Premier cycle.

$6 HF$ gaz + Aq = $6 HF$ dissous....................	$+ 6 \times 11^{Cal}$,
$3 (SiO^2$ préc. + $2 HF$ diss.) = $2 (HF, SiF^2)$ diss. + SiO^2.	$+ 33^{Cal},6$

Deuxième cycle.

$3 (SiO^2$ préc. + $2 HF$ gaz) = $3 (SiF^2$ gaz + $H^2O^2)$ liq..	$+ 3x$
$3 SiF^2$ gaz + Aq = $2 (HF, SiF^2)$ diss. + SiO^2.......	$+ 3 \times 11^{Cal}$,
$3 H^2O^2$ liq. = $3 H^2O^2$ sol.......................	$- 3 \times 1^{Cal},4$

d'où

$$x = + 25^{Cal},1.$$

On a donc

SiO^2 préc. + $2 HF$ gaz = $SiFl^2$ gaz + H^2O^2 sol.... $+ 25^{Cal},1$

A partir des éléments, on aurait, A étant la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique,

Si crist. + F^2 gaz = SiF^2 gaz + 2A.... $+ 59^{Cal},7$

en prenant A = + 37,5,

Si crist. + F^2 gaz = SiF^2 gaz......... $+ 134^{Cal},7$

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

J'ai pu de même calculer l'action du fluorure de silicium gazeux sur une solution d'acide fluorhydrique, c'est-à-dire la chaleur de formation de l'acide hydrofluosilicique en solution étendue par les deux cycles suivants :

État initial...	$3 SiO^2$ préc.	$6 HF$ gaz	n Aq
État final.....	$2 (HF, SiF^2)$ diss.	SiO^2 préc.	n Aq

Premier cycle.

$2 (SiO^2$ préc. + $2 HF)$ gaz = $2 (SiFl^2$ gaz + $2 HO$ sol).	$+ 2 \times 25^{Cal}$,
$2 H^2O^2$ sol. = $2 H^2O^2$ liquide....................	$- 2 \times 1^{Cal},4$
$2 HF$ gaz + Aq = $2 HF$ diss.....................	$+ 2 \times 11^{Cal}$,
$2 (SiF^2$ gaz + HF diss.) = $2 (HF, SiF^2)$ diss........	$+ 2x$
$2 (HF, SiF^2$ diss. + SiO^2 préc..................	$+ 0$

Deuxième cycle.

$3(SiO^2$ préc. $+ 2HF$ gaz$) = 3(SiF^2$ gaz $+ H^2O^2$ sol.$)$	$+ 3 \times 25^{Cal},1$
$3H^2O^2$ sol. $= 3H^2O^2$ liq.	$- 3 \times 1^{Cal},44$
$3SiF^2$ gaz $+$ Aq $= 2(HF, SiF^2)$ diss. $+ SiO^2$ préc...	$+ 3 \times 11^{Cal},15$

d'où

$$x = + 16^{Cal},75.$$

Cette valeur concorde parfaitement avec le nombre +17,0, déterminé récemment par M. Truchot.

On peut déduire de ce résultat que la chaleur de formation de l'acide hydrofluosilicique dissous, depuis l'acide fluorhydrique et le fluorure de silicium gazeux, est de

$$11,8 + 16,75 = + 28^{Cal},55.$$

Ces nombres expliquent les résultats obtenus par M. Hautefeuille dans l'action de la vapeur d'eau sur le fluorure de silicium.

En effet, la vapeur d'eau, en agissant sur le fluorure de silicium pour donner de la silice et de l'acide fluorhydrique, dégage

$$SiF^2 \text{ gaz} + 2HO \text{ gaz} = 2HF \text{ gaz} + SiO^2 \text{ sol.} \ldots \quad -12^{Cal},9$$

Cette réaction absorbe de la chaleur, par conséquent, elle ne pourra avoir lieu tant que la température sera assez élevée pour qu'il ne puisse se produire de réaction secondaire dégageant une quantité de chaleur suffisante pour compenser cette absorption (combinaison de l'acide fluorhydrique avec l'eau, formation de l'acide hydrofluosilicique); mais, si la température s'abaisse suffisamment pour permettre la formation de l'hydrate d'acide fluorhydrique $HF + 2H^2O^2$, hydrate qui est stable encore vers 125°, puisqu'il distille sans décomposition à cette température, cette réaction dégageant une quantité considérable de chaleur, la décomposition du fluorure de silicium aura lieu.

Ces déductions de la théorie s'accordent parfaitement avec l'expérience, M. Hautefeuille ayant montré que le fluorure de silicium n'est plus décomposé par la vapeur d'eau au-dessus de 150°.

Hydrofluosilicate de soude. — On peut également calculer la chaleur dégagée par la combinaison du fluorure de silicium gazeux se combinant avec le fluorure de sodium solide pour donner l'hydrofluosilicate de soude, à l'aide des deux cycles suivants :

État initial...	HF gaz,	SiF^2 gaz,	$NaHO^2$ sol.,	Aq
État final....	NaF, SiF^2 précip.,	»	»	Aq

Premier cycle.

	Cal
HF gaz + Aq = HF dissous..........................	+11,8
SiF^2 gaz + HF dissous = HF, SiF^2 dissous..........	+16,75
$NaHO^2$ solide = NaO dissous......................	+9,48
NaO diss. + HF, SiF^2 diss. = NaF, SiF^2 précip....	+13,3

Deuxième cycle.

	Cal
$NaHO^2$ sol. + HF gaz = NaF sol. + H^2O^2 sol......	+39,9
H^2O^2 solide = H^2O^2 liquide..........................	−1,44
NaF sol. + SiF^2 gaz = NaF, SiF^2 sol.............	+ x
NaF, SiF^2 + Aq....................................	0

$$x = +12^{Cal},9.$$

On a donc

NaF sol. + SiF^2 gaz = NaF, SiF^2 sol................. $+12^{Cal},9$

L'acide fluorhydrique gazeux, se combinant au fluorure de sodium pour donner le fluorhydrate de fluorure, dégage $+17^{Cal},1$. Les quantités de chaleurs dégagées sont du même ordre de grandeur ; les fluorhydrates de fluorures se comportent donc au point de vue thermique comme les fluosilicates et peuvent être regardés également comme étant des fluorures doubles.

Cherchons maintenant à déduire de ces différentes données thermiques les analogies des fluorures.

Comparons d'abord la chaleur de formation des fluorures à partir de l'acide fluorhydrique gazeux à celle des chlorures correspondants. Nous avons le Tableau suivant :

				Différence. Cal
KCl......	+49,2	KF......	+38,2	+11,0
NaCl......	+43,4	NaF......	+39,9	+ 3,5
AzH^4Cl....	+42,5	AzH^4F...	+37,3	+ 5,2
CaCl......	+25,7	CaF.....	+33,3	− 7,6
StCl......	+32,2	StF	+35,9	− 2,7
BaCl......	+37,0	BaF......	+35,7	+ 1,3
MgCl.....	+14,8	MgF.....	+28,4	−13,6
PbCl	+29,6	PbF.. ...	+24,3	+ 5,3
AgCl.....	+39,3	AgF......	+16,4	+21,9

On voit que la chaleur de formation des fluorures n'offre pas une différence constante par rapport à celle du chlorure, ni comme ordre relatif, ni comme grandeur, contrairement à ce qui arrive avec les bromures et les iodures.

Si nous faisons la même comparaison entre les fluorures et les sulfates, en partant de l'acide fluorhydrique liquide pour avoir des états comparables, nous voyons que :

				Différence. Cal
KSO^4.....	+41,2	KF.......	+31,0	+10,2
$NaSO^4$....	+35,2	NaF......	+32,7	+ 2,5
AzH^4SO^4..	+34,2	AzH^4F....	+30,1	+ 4,1
$CaSO^4$.....	+25,2	CaF......	+26,1	− 0,9
$StSO^4$.....	+30,0	StF......	+28,7	+ 1,3
$BaSO^4$....	+33,5	BaF......	+28,5	+ 5,0
$MgSO^4$....	+15,9	MgF....	+21,2	− 5,3
$PbSO^4$....	+20,4	PbF......	+17,1	+ 3,3
$AgSO^4$....	+18,4	AgF......	+ 9,2	+ 9,2

La chaleur de formation des fluorures est inférieure à celle

des sulfates correspondants (à l'exception des fluorures de calcium et de magnésium), sans qu'il semble cependant y avoir de relation entre ces deux séries de valeurs.

Considérons maintenant les chaleurs de neutralisation des bases par les acides sulfurique et chlorhydrique et comparons-les aux nombres obtenus avec l'acide fluorhydrique.

Ce Tableau montre nettement que l'acide fluorhydrique semble plutôt se rapprocher de l'acide sulfurique que de l'acide chlorhydrique, les chaleurs de neutralisation par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique étant peu différentes. En effet, nous avons :

	HCl.	HF.	HSO^4.
	Cal	Cal	Cal
KO..........	+13,7	+16,1	+15,7
NaO.........	+13,7	+16,3	+15,85
AzH^3........	+12,45	+15,2	+14,5
CaO.........	+14,0	+18,6	+15,6
StO..........	+14,0	+17,9	+15,4
BaO...	+13,85	+17,4	+18,4
MgO...	+13,8	+15,2	+15,6
PbO.........	+10,7 (PbCl pr.)	+11,1	+10,7
AgO.........	+20,1	+ 7,3	+ 7,2

Considérons enfin la valeur hypothétique que nous donnons, comme conclusion de notre travail, à la chaleur de formation de l'acide fluorhydrique et les chaleurs de formation des autres fluorures qui s'en déduisent, et comparons ces nombres aux données analogues relatives aux chlorures :

	Cal		Cal
KF........	+109,2	KCl.......	+105,5
NaF..... .	+109,3	NaCl......	+ 97,3
CaF.......	+111,8	CaCl......	+ 85,1
StF.......	+108,5	StCl.......	+ 92,3
MgF......	+104,7	MgCl......	+ 75,5
PbF.......	+ 52,6	PbCl......	+ 42,6

	Cal		Cal
AgF.......	+ 25,6	$AgCl$......	+ 29,2
SbF^3......	+138,0	$SbCl^3$......	+ 91,4
SiF^2.......	+134,7	$SiCl^2$......	+ 71,6
HF........	+ 37,5	HCl.......	+ 22,0

Tous les fluorures, sauf celui d'argent, ont une chaleur de formation très notablement supérieure à celle des chlorures correspondants; ce fait explique la stabilité des fluorures relativement à l'action du chlore et des autres corps simples, vu la grandeur absolue de ces chaleurs de formation.

C'est également à la perte si considérable d'énergie qu'éprouve le fluor en se combinant à l'hydrogène qu'est due la possibilité de la décomposition des fluorures par les autres hydracides, comme le montre le premier Tableau.

Les nombres des deux premiers Tableaux nous conduisent à une conclusion qui présente une grande importance, tant au point de vue pratique qu'au point de vue théorique.

Si l'on considère la différence existant entre les chaleurs de formation des sulfate ou chlorure et le fluorure correspondant, on voit que c'est pour le sel de potassium que se présente la différence la plus considérable et que c'est par conséquent ce fluorure qui possède la plus grande réserve d'énergie disponible, réserve qui lui permet plus facilement qu'aux autres de transformer en fluorures les sels des autres métaux; c'est ce que montre la production artificielle de la fluorine (CaF) de la sellaïte (MgF) cr., reproductions obtenues par fusion du fluorure de potassium avec un sel du métal.

CONCLUSIONS.

J'ai étudié la dissolution de l'acide fluorhydrique dans l'eau et établi que ces solutions renfermaient un hydrate défini de formule $HF + 2H^2O^2$.

J'ai mesuré la chaleur de formation des fluorures alcalins, ainsi que celles de leurs fluorhydrates et montré l'influence de la stabilité relative de ces derniers dans les décompositions réciproques.

J'ai mesuré les chaleurs de formation des fluorures de magnésium, de plomb et d'argent et donné un procédé de préparation commode de ce dernier sel, tant à l'état hydraté qu'à l'état anhydre.

J'ai fait l'étude comparée des propriétés du fluorure et des chlorures d'antimoine et indiqué un nouveau moyen pour obtenir l'oxychlorure d'antimoine Sb^2O^5Cl bien cristallisé.

J'ai indiqué une méthode de calcul donnant la chaleur de formation du fluorure de silicium et de l'acide hydrofluosilicique.

ÉTUDE CHIMIQUE ET THERMIQUE DE QUELQUES OXYCHLORURES MÉTALLIQUES;

PAR M. G. ANDRÉ.

INTRODUCTION.

Les recherches que je vais exposer sont à la fois chimiques et thermiques. Elles ont trait surtout aux oxychlorures des métaux qui ne donnent pas de sesquioxydes ([1]); j'en excepte le cuivre, M. Berthelot ayant déjà étudié (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 566) la chaleur de formation de l'atakamite, tant à l'état hydraté qu'à l'état anhydre.

L'importance de ces composés est considérable : on sait qu'ils prennent naissance dans beaucoup de circonstances.

([1]) Sauf le plomb.

Ils servent souvent de terme intermédiaire à deux réactions successives, et ils interviennent par leur chaleur de formation pour déterminer le sens de ces réactions. A la description de quelques-uns de ces corps déjà connus, j'ai ajouté leur chaleur de formation; d'autres sont nouveaux : tels sont les oxychlorures de baryum, de strontium, de magnésium, plusieurs oxychlorures de zinc et de plomb. Parallèlement à cette étude, j'ai fait celle des oxybromures pour la série du zinc, du plomb et du mercure. J'ai également décrit plusieurs combinaisons du chlorure et du bromure de zinc avec l'ammoniaque, en donnant leurs chaleurs de formation à côté de celles de composés déjà connus. J'ai, de plus, fait des recherches purement chimiques : 1° sur quelques oxychlorures ammoniacaux de zinc; j'ai réussi à préparer, en tubes scellés, des composés de ce genre très bien cristallisés; 2° sur les chlorures et bromures doubles de plomb et d'ammonium et certains oxychlorures et oxybromures que j'ai obtenus à l'état cristallisé. A la connaissance déjà si complète des oxychlorures de mercure, j'ai joint la chaleur de formation de plusieurs de ces corps, ainsi que quelques remarques relatives à leur production et à la préparation d'autres composés nouveaux obtenus, soit par voie sèche, soit par voie humide.

J'ai fait suivre cette étude de celle des oxybromures, combinaisons mal connues; j'ai indiqué la préparation de plusieurs d'entre eux.

Quelques lignes d'historique précèdent chaque paragraphe; j'ai soigneusement indiqué la source où j'ai puisé la préparation de corps connus.

Voici l'ordre que j'ai suivi : composés du calcium, du baryum, du strontium, du magnésium, du zinc, du plomb, du mercure. En finissant, je dirai quelques mots sur l'argent.

J'ai exécuté ce travail dans le laboratoire de M. Berthelot : que ce Maître illustre et bienveillant, dont les

conseils ne m'ont jamais fait défaut, daigne recevoir l'expression de ma vive reconnaissance.

I.

OXYCHLORURE DE CALCIUM.

Il semble que ce soient Bucholz et Trommsdorf qui aient, les premiers, préparé ce composé, en chauffant une solution de chlorure de calcium (muriate de chaux) avec de la chaux; ils obtenaient ainsi de longues aiguilles regardées par eux comme de la chaux cristallisée. Berthollet ([1]) reconnut que ces aiguilles constituaient un composé particulier, formé de muriate de chaux avec un excès de chaux; il n'en donna pas la composition; il remarqua seulement la grande altérabilité de ce corps au contact de l'eau et sa séparation en muriate et en chaux sous l'influence de ce dissolvant. H. Rose ([2]) en fit un peu plus tard une étude assez détaillée. Il essaya de purifier ces aiguilles par de petites quantités d'alcool ou d'eau et observa leur facile décomposition par ces deux liquides ainsi que par l'acide carbonique. En effet, exposé quelque temps à l'air, le nouveau corps se détruit; la chaux qu'il renferme se dissout alors, avec dégagement de gaz, dans l'acide azotique. Les analyses que H. Rose fit à cette époque le conduisirent à appeler ce corps *murias bicalcicus cum aqua*.

Plus de trente années après ([3]), il reprit l'étude de cet oxychlorure, et ses nouvelles déterminations, qui concordent assez bien avec les anciennes, le conduisirent à prendre la formule $CaCl, 2CaO, 15HO$. Beesley ([4]), en 1850, donna à ce composé la formule $CaCl, 3CaO, 14HO$,

([1]) *Statique chimique*, t. I, p. 350.
([2]) *Schweigg. Journ.*, t. XXIX, p. 155.
([3]) *Pogg. Ann.*, t. XCIII, p. 612.
([4]) *Jahresb.*, p. 299; 1850.

très voisine de celle qui est adoptée aujourd'hui. Récemment M. Ditte ([1]) a pris $CaCl, 3CaO, 16HO$ et il a étudié la stabilité de ce corps en présence de l'eau et du chlorure de calcium dissous.

Il a reconnu que, si l'on versait de l'eau sur les aiguilles d'oxychlorure, celui-ci se scinderait en chlorure soluble et chaux qui se dépose, mais que cette décomposition s'arrêtait quand le chlorure dissous atteignait 85^{gr} par litre.

J'ai préparé d'assez grandes quantités de cet oxychlorure en chauffant 500^{gr} de chlorure de calcium cristallisé avec 1500^{gr} d'eau, puis ajoutant à l'ébullition 40^{gr} environ de chaux éteinte. On filtre; au bout de plusieurs heures les longues aiguilles se déposent, leur rendement est faible. Je les ai séchées sur du papier sous une cloche privée autant que possible d'acide carbonique.

Voici les nombres que m'a donnés l'analyse, nombres dont la précision ne peut être bien grande, à cause de la facile altérabilité du produit; ils conduisent néanmoins à la formule $CaCl, 3CaO, 16HO$.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	12,52	12,80 12,83
Ca	28,21	27,56 27,61 27,55 27,51 27,75

Ce corps, exposé dans le vide, blanchit et perd 41 pour 100 de son poids; sa formule est alors $CaCl, 3CaO, 3HO$.

J'ai déterminé la chaleur de dissolution du corps à $16^{éq}$ d'eau en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu. J'ai ainsi trouvé, vers 13° :

$CaCl, 3CaO, 16HO + 3HCl$ étendu dégage... $+ 31^{Cal},7$

([1]) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 576.

Or, comme on a :

3 HCl dissous + 3 CaO solide dégage .... $+ 69^{Cal},0$
CaCl + eau = CaCl dissous dégage .... $+ 8^{Cal},7$

La chaleur de combinaison du composé, à partir du chlorure de calcium, de la chaux solides et de l'eau liquide, s'obtiendra en retranchant de la somme des deux derniers nombres la chaleur de dissolution $+31^{Cal},7$; on obtient ainsi :

CaCl + 3 CaO + 16 HO liquide dégage...... $+ 46^{Cal},00$
CaCl + 3 CaO + 16 HO solide dégage....... $+ 34^{Cal},56$

J'ai dissous de même dans l'acide chlorhydrique étendu le corps desséché dans le vide.

J'ai trouvé, vers 16° :

CaCl, 3 CaO, 3 HO + 3 HCl étendu dégage. . $+ 48^{Cal},87$

ce qui donne pour la chaleur de combinaison calculée comme plus haut :

CaCl + 3 CaO + 3 HO liquide dégage....... $+ 28^{Cal},83$
CaCl + 3 CaO + 3 HO solide dégage........ $+ 26^{Cal},68$

Pour obtenir la chaleur d'hydratation de ces deux composés, j'ai fondu ensemble 1éq de chlorure de calcium anhydre avec 1éq, 2éq, 3éq de chaux pure anhydre. Les corps ainsi préparés sont très durs et très difficiles à pulvériser finement, ils attirent l'humidité très vite.

Le composé CaCl, 3 CaO, qui seul nous intéresse, a donné pour sa chaleur de formation à partir de CaCl et de CaO :

CaCl solide + CaO solide dégage .... $+ 4^{Cal},1$

L'union de l'eau avec l'oxychlorure anhydre dégage donc :

CaCl, 3 CaO + 3 HO solide dégage....... $+ 26^{Cal},68 - 4^{Cal},1 = + 22$
CaCl, 3 CaO + 16 HO solide dégage...... $+ 34,56 - 4,1 = + 30$
CaCl, 3 CaO, 3 HO + 13 HO solide dégage. $+ 30,46 - 22,58 = + 7$

Depuis ces premières recherches, j'ai réussi à préparer l'oxychlorure de calcium cristallisé par un autre procédé, en traitant 100^{gr} de chlorure de calcium cristallisé dissous dans 100^{gr} d'eau par 10^{gr} à 15^{gr} de strontiane caustique pulvérisée. On chauffe sans ébullition pendant quelques minutes, on filtre et il se dépose au bout de plusieurs heures de longues aiguilles d'oxychlorure de calcium absolument exemptes de strontiane, ainsi que je l'ai vérifié. Leur analyse m'a donné les mêmes résultats que ceux que j'ai cités plus haut.

Il est évident que la strontiane a déplacé une partie de la chaux, la chaleur de combinaison du chlorure de strontium étant supérieure à celle du chlorure de calcium, tant à l'état anhydre qu'à l'état dissous; c'est la chaux ainsi mise en liberté qui a réagi sur le chlorure de calcium restant en dissolution.

II.

OXYCHLORURE DE BARYUM.

La première étude que j'ai faite de ce composé date du mois de juin 1881. Je vais d'abord donner les résultats auxquels j'étais arrivé à cette époque, rien à ma connaissance n'ayant encore paru sur cet oxychlorure. J'exposerai ensuite en quelques mots les recherches que j'ai entreprises postérieurement sur ce sujet, en réponse à un Travail publié par un chimiste allemand quelques mois après ma première Note insérée aux *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 58.

Après une série de tâtonnements qu'il serait sans intérêt de rappeler ici, j'ai obtenu un oxychlorure de baryum cristallisé en chauffant dans un ballon 500^{gr} d'eau avec 200^{gr} de chlorure de baryum cristallisé et 60^{gr} de baryte caustique. Après une courte ébullition, on filtre. J'avais remarqué, dans plusieurs essais préliminaires, que le liquide

encore chaud laissait déposer des lamelles nacrées, lesquelles, à mesure que la température s'abaissait, étaient bientôt couvertes de grandes lames de baryte hydratée. Aussi, dans la préparation dont je viens de donner les proportions, préparation plusieurs fois répétée, je mis un thermomètre au sein du liquide. Je vis apparaître aux environs de 60°, soit sur les parois, soit à la surface du liquide ou sur le réservoir du thermomètre, des lamelles nacrées se groupant facilement en mamelons; vers 50°, le ballon en était plein. J'ai fait alors écouler l'eau mère et j'ai séché ces lamelles sur du papier. Peut-être ces cristaux n'étaient-ils pas assez vite débarrassés du liquide dans lequel ils avaient pris naissance : toujours est-il que l'analyse de plusieurs échantillons m'a donné des résultats qui se traduisent assez bien par la formule suivante, celle d'un oxychlorure contenant un excès de baryte :

$$BaCl, BaO, 8HO + \frac{1}{10}(BaO, 10HO).$$

	Calculé.	Trouvé.
Cl............	13,19	12,94 12,89
Ba............	53,44	53,84 53,80 53,90

Est-ce là un simple mélange d'un oxychlorure à équivalents égaux avec de la baryte, est-ce une combinaison telle que 10BaCl, 11BaO? Le produit avait un aspect homogène, aussi homogène que celui des corps dont je parlerai tout à l'heure et qui, eux, constituent un oxychlorure exempt d'un excès de baryte.

On peut voir que la formule que je viens de donner ne serait guère modifiée, quant à sa composition centésimale, si, au lieu de BaO, 10HO, j'avais pris BaO, 9HO, comme le veulent plusieurs chimistes.

L'oxychlorure dont je viens de parler est très altérable

par l'eau, même froide, et par l'alcool ordinaire; l'acide carbonique de l'air le blanchit rapidement. J'ai mesuré sa chaleur de formation en le dissolvant dans HCl étendu. Du nombre que je donne, j'ai déduit la chaleur de dissolution de $\frac{1}{10}$ d'équivalent de baryte hydratée que je suppose libre.

On a, vers 19° :

BaCl, BaO, 8HO + HCl étendu dégage . . + $9^{Cal},84$

d'où l'on tire la chaleur de combinaison :

BaCl + BaO + 8HO liquide dégage. . . . + $18^{Cal},81$
BaCl + BaO + 8HO solide dégage . . . . + $13^{Cal},09$

On en déduit :

BaCl, 2HO + BaO, 10HO
= BaCl, BaO, 8HO + 4HO
= + $18^{Cal},81$ — (2^{Cal} + $13^{Cal},8$) = + $3^{Cal},01$.

En desséchant cet oxychlorure dans le vide, j'ai obtenu un composé dont la formule est voisine de

BaCl, BaO, 3HO + $\frac{1}{10}$BaO, HO.

	Calculé.	Trouvé.
Cl	16,43	15,82 ; 15,97
Ba	66,57	66,83 ; 66,97

On a, pour la chaleur de combinaison de ce corps, en déduisant la chaleur de dissolution de la baryte en excès :

BaCl + BaO + 3HO liquide dégage. . . . + $13^{Cal},21$
BaCl + BaO + 3HO solide dégage. . . . . + $11^{Cal},07$

d'où

BaCl, 2HO + BaO, HO
= BaCl, BaO, 3HO dégage $13^{Cal},21$ — (2^{Cal} + $8^{Cal},1$) = + $3^{Cal},11$.

Quelques mois après ces premières recherches, M. E. Beckmann publia d'abord [1] une première Note *Sur les aluminates de baryum et ses combinaisons haloïdiques basiques* contenant, entre autres choses, la description de divers mélanges d'un oxychlorure de baryum avec des quantités variables, soit de baryte, soit de chlorure de baryum. Ces mélanges étaient obtenus en dissolvant 1^{mol} de baryte hydratée avec 1^{mol}, 3^{mol} ou 6^{mol} de chlorure, soit dans l'eau seule, soit au sein d'une solution saturée de ces deux derniers éléments. La même étude était reproduite peu après [2] et ne contenait sur ce sujet aucune indication nouvelle. L'auteur admet dans ses mélanges l'existence de l'oxychlorure BaCl, BaO, 5HO, mais il ne l'a pas obtenu à l'état de pureté. On vient de voir que celui que j'ai décrit est plus hydraté, mais n'est pas exempt non plus d'un excès de baryte.

Je suis donc revenu récemment sur ce sujet, et j'ai réussi à préparer un pareil oxychlorure ne contenant ni baryte, ni chlorure en excès.

Je prends 200^{gr} de chlorure de baryum cristallisé que je chauffe avec 500^{gr} d'eau à l'ébullition. Je retire le ballon du feu et j'y incorpore peu à peu et en agitant 30^{gr} de baryte caustique bien pulvérisée. Je chauffe encore cinq minutes environ, mais sans ébullition, et je filtre. Au bout de quelques heures se déposent de petites lamelles nacrées analogues à celles du corps que j'ai décrit plus haut et groupées en mamelons. Le dépôt ne s'effectue guère que vers 25°. Le liquide peut revenir à la température ordinaire sans qu'un excès de baryte cristallise ; il ne se dépose que de l'oxychlorure. J'ai séché ces cristaux sur du papier, ils répondent à la formule BaCl, BaO, 5HO.

---

(1) *Berichte deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 2151.

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, N. F., t. XXVII, p. 126.

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cl.........	15,74	15,96	»
Ba.........	60,75	60,58 60,60	60,78

J'ai obtenu un corps possédant très probablement la même formule, mais retenant un peu plus d'eau, en employant, au lieu de 30gr, 60gr de baryte et en suivant pour le reste les mêmes indications que celles que j'ai données à l'instant.

Ici comme dans les préparations que je citais au commencement de ce paragraphe, on voit, dans les environs de 60°, se déposer lentement d'abord, puis plus vite ensuite, des lamelles nacrées. Quand le dépôt est jugé suffisant (vers 50°, par exemple) on doit décanter très rapidement le liquide et jeter les cristaux sur un entonnoir communiquant avec la trompe, pour les essorer et les priver le plus vite possible de leur eau mère. C'est peut-être pour n'avoir pas pris cette précaution que les premiers corps que j'ai obtenus contenaient un excès de baryte.

Ces cristaux ont été ensuite desséchés sur du papier; en voici les analyses :

	Cristaux recueillis entre 57°-43°, première préparation.	Cristaux recueillis entre 65°-53°, deuxième préparation.	Cristaux recueillis entre 73°-55°, troisième préparation.
Cl...........	15,10	15,51	14,92
Ba...........	58,46 58,30	58,03 58,30	58,15

La première température indiquée est celle où j'ai vu apparaître les premiers cristaux, la seconde celle où j'ai décanté.

L'oxychlorure ainsi obtenu est évidemment identique à lui-même dans ces trois préparations; il ne contient ni

excès de chlorure ni excès de baryte : le rapport $\frac{Cl}{Ba}$ est en effet très sensiblement égal à $\frac{1}{2}$.

Ce dernier corps semble être le même que le corps

$$BaCl, BaO, 5HO,$$

sauf un peu d'eau en plus. D'ailleurs, il pourrait exister plusieurs hydrates différents ([1]).

Vers 40° se déposerait un excès de baryte hydratée en grandes lames blanches qui viendraient souiller l'oxychlorure si l'on n'avait soin d'enlever promptement au-dessus de cette température les cristaux d'oxychlorure déposé.

III.

OXYCHLORURE DE STRONTIUM.

Après une longue série d'essais, d'abord infructueux, le meilleur mode de préparation que j'aie trouvé de cet oxychlorure est le suivant : j'ai fait une solution saturée à froid de chlorure de strontium et de strontiane. Une semblable solution contient, vers 14°, environ 9^{gr} de strontiane au litre. J'ai pris 250^{gr} de cette solution que j'ai fait bouillir. J'y ai ajouté, en agitant et après avoir retiré le ballon du feu, 10^{gr} de strontiane caustique bien pulvérisée; j'ai chauffé encore quelques instants et j'ai filtré.

Le premier hydrate que j'ai obtenu se présentait sous l'aspect de belles lamelles transparentes plus grandes et moins nacrées que celles de l'oxychlorure de baryum. J'ai séché ces lamelles sur du papier et leur analyse m'a conduit à la formule SrCl, SrO, 9HO.

([1]) On a pour l'hydrate BaCl, BaO, 5HO :

BaCl, BaO, 5HO + HCl étendu dégage....... $+9^{Cal},26$ (vers 11°)

d'où :

BaCl + BaO + 5HO liquide dégage.......... $+19^{Cal},39$
avec l'eau solide........ $+15^{Cal},82$

	Calculé.	Trouvé.
Cl...........	16,74	16,71
Sr...........	41,27	40,57 40,68

Leur altérabilité par l'eau froide et l'alcool ordinaire est très grande; elles se ternissent facilement à l'air et deviennent bientôt complètement blanches et opaques.

Voici la chaleur de formation de ce composé :

SrCl, SrO, 9HO + HCl étendu dégage.. $+8^{Cal},36$ (vers 22°)

on en déduit :

SrCl + SrO + 9HO liquide dégage...... $+24^{Cal},44$
SrCl + SrO + 9HO solide dégage....... $+18^{Cal},01$

par conséquent :

SrCl, 6HO + SrO, 10HO
= SrCl, SrO, 9HO + 7HO dégage :
$+24^{Cal},44 - (4^{Cal},8 + 13^{Cal},8) = +5^{Cal},84$.

Desséché dans le vide, ce composé perd 34,19 pour 100 d'eau; sa formule est alors SrCl, SrO, HO; sa chaleur de formation est la suivante :

SrCl, SrO, HO + HCl étendu dégage.. $+19^{Cal},66$ (vers 22°)

donc

SrCl + SrO + HO liquide dégage....... $+13^{Cal},14$
SrCl + SrO + HO solide dégage....... $+12^{Cal},425$

par conséquent :

SrCl + SrO, HO
= SrCl, SrO, HO dégage... $13^{Cal},14 - 7^{Cal},9 = +5^{Cal},24$

En répétant, quelque temps après, la préparation de cet oxychlorure, j'ai obtenu, soit dans les mêmes conditions, soit en modifiant un peu les proportions de matière,

des corps d'aspect identique à SrCl, SrO, 9HO, mais contenant des quantités d'eau un peu plus fortes. Peut-on affirmer que ce soient là des hydrates définis? Je ne sais; je vais néanmoins en donner les analyses.

1° Avec les mêmes proportions que j'ai données plus haut : 250gr de solution saturée de SrCl et de SrO et 10gr de strontiane caustique, j'ai obtenu, à une température extérieure, inférieure de plus de 10° à celle des premières expériences, l'hydrate SrCl, SrO, 12HO :

	Calculé.	Trouvé.
Cl...........	14,84	14,32
Sr...........	36,60	36,71

2° Avec 275gr de solution et 10gr de SrO, j'ai obtenu l'hydrate SrCl, SrO, 14HO :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cl.........	13,81	14,09	14,34
Sr.........	34,04	33,68	33,40

3° Avec 230gr de solution et 10gr de SrO, j'ai obtenu l'hydrate SrCl, SrO, 15HO :

	Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
Cl.........	13,34	12,80	12,92
Sr.........	32,88	33,05	33,04

Mais en modifiant la proportion de strontiane, en prenant, par exemple, 15gr SrO avec 250gr de solution, l'oxychlorure obtenu est souillé d'une petite quantité de strontiane libre.

Tous ces corps sont très altérables; même en les exprimant avec rapidité entre plusieurs feuilles de papier, ils retiennent toujours un peu d'eau mère : on ne peut donc faire des analyses tout à fait précises de ces divers composés.

Les résultats thermiques que m'ont donnés les oxychlorures de calcium, de baryum et de strontium, montrent que la strontiane a une plus grande tendance à former un oxychlorure que la baryte, la chaleur de combinaison de l'oxychlorure de strontium dépassant de $+ 6^{Cal}$ environ celle de l'oxychlorure de baryum. Cette tendance est encore plus marquée dans la chaux qui forme un oxychlorure plus basique avec un dégagement de chaleur bien plus considérable.

IV.

OXYCHLORURE DE MAGNÉSIUM.

Plusieurs oxychlorures de magnésium sont déjà connus : Sorel ([1]) gâchait de la magnésie fraîchement calcinée avec une solution de chlorure de magnésium. Il se formait ainsi un corps blanc, durcissant à l'air et d'autant plus que la solution de chlorure était plus dense. Bender ([2]) signala quelques années après la formation des combinaisons MgCl, 5MgO, 14HO et MgCl, 9MgO, 24HO, et W.-C. Davis ([3]) la combinaison MgCl, 5MgO, 13HO. Krause ([4]) prépara un oxychlorure de magnésium en chauffant de la magnésie calcinée au sein d'une solution de chlorure. Le corps qu'il a obtenu, séché à 110°, a pour formule MgCl, MgO, 14HO.

J'ai réussi à préparer un oxychlorure contenant équivalents égaux de chlorure et d'oxyde, lequel présente par sa composition des analogies avec ceux de baryum et de strontium, formés également à équivalents égaux.

J'ai chauffé dans un ballon 500^{gr} d'eau avec 400^{gr} de chlorure de magnésium cristallisé, et à la masse en ébullition j'ai ajouté 20^{gr} de magnésie calcinée. On filtre; au

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 102.
(2) *Jahresb.*, p. 283; 1871.
(3) *Jahresb.*, p. 239; 1872.
(4) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXV, p. 38.

bout de vingt-quatre heures, souvent même davantage, il se dépose un précipité blanc, d'apparence amorphe, mais présentant au microscope l'aspect d'une série de petites aiguilles enchevêtrées. Sur le filtre, il reste un magma blanc qui durcit à l'air; c'est un corps de composition non constante, analogue au ciment magnésien de Sorel.

L'oxychlorure ainsi formé a été séché sur du papier; il répond à la formule MgCl, MgO, 16HO.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl.........	17,16	16,83	16,78
Mg.........	11,31 / 11,31 / 11,23	11,29	11,35

Il est décomposé facilement par l'eau et l'alcool.

Dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, ce corps a donné, vers 9° :

MgCl, MgO, 16HO + HCl étendu dégage..... $+11^{Cal},0$ [1].

On en tire pour la chaleur de formation à partir du chlorure anhydre et de la magnésie hydratée :

MgCl anhydre + MgO hydr. + 16HO liq. dégage.. $+20^{Cal},7$
MgCl anhydre + MgO hydr. + 16HO sol. dégage.. $+9^{Cal},3$

Ce corps, séché dans le vide jusqu'à perte de poids constante, répond à la formule MgCl, MgO, 6HO :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl.........	29,50	29,68	29,22
Mg.........	19,41	19,75	19,76

[1] Les nombres thermiques que j'inscris ici doivent remplacer ceux que j'ai donnés dans les *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 444.

il a donné, à 9° :

MgCl, MgO, 6HO + HCl étendu dégage.......... $+18^{Cal},0$

d'où :

MgCl anhydre + MgO hydr. + 6HO liq. dégage .. $+13^{Cal},7$
MgCl anhydre + MgO hydr. + 6HO sol. dégage .. $+9^{Cal},4$

L'union ultérieure de 10HO avec l'hydrate MgCl, MgO, 6HO dégage $+7^{Cal},0$. L'union de MgO avec MgCl, 6HO dégage $+13^{Cal},7 - 12^{Cal},1 = +1^{Cal},6$.

Pour avoir la chaleur d'hydratation de ces deux oxychlorures, j'ai fondu ensemble un équivalent de MgO calcinée avec un équivalent de MgCl anhydre. Le corps qu'on obtient ainsi est grisâtre, d'aspect fibreux, très facile à pulvériser, contrairement à ce qui arrivait avec les composés correspondants du calcium.

Il est très avide d'eau. J'ai dissous ce corps dans de l'acide sulfurique assez concentré (36,42 pour 100), en tenant compte de la chaleur de dissolution de cet acide dans l'eau. En effet, les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne dissolvent la magnésie qu'avec une très grande lenteur.

J'ai ainsi trouvé pour l'union de MgCl anhydre avec MgO hydratée :

MgCl + MgO dégage... $+7^{Cal},72$

L'union de l'eau avec l'oxychlorure anhydre dégage donc :

MgCl, MgO + 6HO solide dégage.. $+9^{Cal},4 - 7^{Cal},72 = +1^{Cal},68$
MgCl, MgO + 16HO solide dégage. $+9,3 - 7,72 = +1,58$
MgCl, MgO, 6HO + 10HO dégage.. $1,58 - 1,68 = -0,1$

Ce dernier nombre est sensiblement nul.

V.

CHLORURES DE ZINC AMMONIACAUX ET OXYCHLORURES DE ZINC. — BROMURES DE ZINC AMMONIACAUX ET OXYBROMURES DE ZINC.

Pour étudier le plus complètement possible les oxychlorures de zinc que j'avais surtout en vue, il fallait passer par l'intermédiaire de certains chlorures ammoniacaux qui, décomposés par l'eau, donnent des oxychlorures. C'est ce qui m'a engagé à préparer quelques composés ammoniacaux, les uns déjà décrits (je donnerai la chaleur de formation de deux d'entre eux), les autres que j'ai pu produire aisément par l'action de l'oxyde de zinc sur le sel ammoniac dissous. A l'étude des chlorures ammoniacaux j'ai ajouté celle de quelques corps nouveaux : oxychlorures ammoniacaux et oxychlorures. Je traiterai ce sujet dans l'ordre suivant, en y joignant l'étude chimique et thermique des bromures ammoniacaux et oxybromures, composés imparfaitement connus jusqu'ici :

A, chlorures ammoniacaux; B, chlorure double de zinc et d'ammonium; C, oxychlorures ammoniacaux; D, oxychlorures; E, bromures ammoniacaux; F, bromure de zinc et d'ammonium; G, oxybromures.

A. *Chlorures de zinc ammoniacaux.* — Je commencerai par donner la chaleur de formation de deux de ces composés déjà décrits :

α. E. Divers a fait connaître un chlorure ammoniacal facile à préparer comme il suit : on dissout dans l'ammoniaque concentrée et bien refroidie du chlorure de zinc fondu, puis on fait passer dans le liquide, toujours soigneusement refroidi, un courant de gaz ammoniac. Il se fait peu à peu un abondant précipité cristallin. Dès que ce précipité a formé une couche assez haute, on arrête le courant gazeux, on ferme le vase incomplètement et l'on chauffe

très doucement jusqu'à disparition du dépôt. Au bout de vingt-quatre heures se sont déposés de gros cristaux octaédriques. Divers leur donne pour formule $5 AzH^3, 2 ZnCl, 2 HO$ (1). J'ai trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Cl...........	29,71	29,70

Ces cristaux sont très solubles dans une petite quantité d'eau ; mais, si l'on ajoute un excès de ce réactif, ils sont décomposés avec formation d'un précipité blanc, caractère qui, du reste, est commun à tous les chlorures de zinc ammoniacaux. Ces cristaux s'altèrent très vite à l'air, ils se ternissent et sentent fortement l'ammoniaque.

Dissous dans HCl étendu, vers 11°, ce composé a donné :

$5 AzH^3, 2 ZnCl, 2 HO + 5 HCl$ étendu dégage .... $+46^{Cal},93$

on en déduit pour la chaleur de formation :

$5 AzH^3$ gaz $+ 2 ZnCl$ sol. $+ 2 HO$ liq. dégage .... $+74^{Cal},67$
$5 AzH^3$ gaz $+ 2 ZnCl$ sol. $+ 2 HO$ sol. dégage .... $+73^{Cal},24$

β. Kane (2) a fait connaître un chlorure ammoniacal obtenu en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution chaude et concentrée de chlorure de zinc jusqu'à disparition du dépôt d'abord formé. On obtient ainsi par refroidissement un précipité de cristaux formés de petites tables brillantes que Kane a nommé *chlorure ammoniacal cristallisé en tables* : $ZnCl, 2 AzH^3 HO$; par évaporation il obtenait un sel différent : *chlorure prismatique* $2 ZnCl, 2 AzH^3, HO$.

J'ai chauffé doucement une solution de 100gr de chlorure de zinc dans 50gr d'eau, j'ai saturé par le gaz ammoniac et les cristaux en mamelons qui se sont déposés par refroidissement m'ont donné à l'analyse :

(1) *Chem. News*, t. XVIII, p. 13, et *Jahresb.*, p. 239 ; 1868.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, p. 72, 290.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	40,87 40,89	40,68
Zn	37,74	37,24
AzH^3	19,03 19,17	19,48

Soit la formule $4ZnCl, 4AzH^3, HO$.

Dissous dans HCl étendu, vers 11°, ce composé a donné :

$4ZnCl, 4AzH^3, HO + 4HCl$ étendu dégage ...... $+27^{Cal},5$

d'où l'on tire pour sa chaleur de formation :

$4ZnCl$ sol. $+ 4AzH^3$ gaz $+$ HO liq. dégage ...... $+88^{Cal},5$
$4ZnCl$ sol. $+ 4AzH^3$ gaz $+$ HO sol. dégage ...... $+87^{Cal},37$

Ce corps est également décomposé par l'eau.

γ. J'ai obtenu plusieurs composés voisins du précédent par la dissolution de l'oxyde de zinc précipité dans le sel ammoniac. Ainsi, en chauffant une solution de 100^{gr} de sel ammoniac dans 300^{gr} d'eau et en y incorporant peu à peu à l'ébullition, et jusqu'à refus, de l'oxyde de zinc précipité, celui-ci se dissout très aisément et même avant que la liqueur soit bouillante. Une portion de cette liqueur filtrée a été évaporée de moitié. Elle a laissé déposer de petits cristaux brillants dont la formule correspond à $2ZnCl, 2AzH^3, HO$:

	Trouvé.	Calculé.
Cl	39,66	39,66
Zn	36,53 36,40	36,31
AzH^3	18,97 18,78	18,99

Une autre portion de la liqueur a été abandonnée à elle-même et a fourni également un dépôt cristallin abondant. Il n'est pas nécessaire, comme je l'ai déjà dit, de faire bouillir le liquide pour y dissoudre ZnO. Ainsi, vers 70°,

la dissolution est complète. Voici d'ailleurs les analyses 1° des cristaux déposés dans la portion de la liqueur abandonnée à elle-même; 2° des cristaux formés par dissolution de ZnO vers 70° :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé.
Cl	40,15	40,08	40,06
Zn	36,90 36,57	36,53 36,73	36,68
AzH^3	18,83 19,03	19,33 19,05	19,18

Comme on le voit, ces deux corps répondent à la formule $5ZnCl, 5AzH^3, 2HO$: ils sont donc presque identiques au composé dont j'ai donné plus haut l'analyse.

Ces trois derniers chlorures ammoniacaux sont peu altérables à l'air; ils ne répandent, après avoir été séchés sur du papier, qu'une faible odeur ammoniacale et ne se ternissent pas. Très solubles dans une petite quantité d'eau, ils se décomposent au contact d'un excès et donnent lieu, en tube scellé, à la production d'oxychlorures ammoniacaux, comme je le dirai plus bas. Ils dégagent de l'ammoniaque aussitôt qu'on les chauffe dans un petit tube.

J'ai encore obtenu des chlorures ammoniacaux dans un assez grand nombre de réactions, comme je le dirai dans la suite. En dissolvant, par exemple, jusqu'à refus l'oxychlorure de zinc (préparé en traitant ZnCl par une quantité insuffisante d'ammoniaque) dans une solution chaude de sel ammoniac, on obtient par refroidissement le corps $2ZnCl, 2AzH^3, HO$.

B. *Chlorure double de zinc et d'ammonium.* — Je n'ai pas trouvé exact que l'on pût obtenir un semblable composé par l'action de l'oxyde de zinc sur le sel ammoniac dissous. Les très nombreuses préparations que j'ai faites dans ce sens m'ont toujours donné l'un des trois derniers corps cités précédemment.

On prépare facilement un chlorure double de zinc et d'ammonium en dissolvant équivalents égaux de ZnCl et de AzH^4Cl dans l'eau. On évapore, et par refroidissement il se dépose de grandes lamelles déliquescentes, très solubles dans l'eau et décrites par Pierre ([1]), Marignac ([2]) et Rammelsberg ([3]). L'analyse que j'en ai faite correspond à la formule $3ZnCl, 3AzH^4Cl, HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl.	57,01	57,02
Zn	26,29 26,32	26,10
AzH^3	13,47 13,67	13,65

Pour avoir la chaleur de formation de ce composé, je l'ai dissous dans l'eau ; ce qui donne, vers 13° :

$3ZnCl, 3AzH^4Cl, HO$ + eau dégage .... $+3^{Cal},23$

Or, comme on a, à la même température :

$3ZnCl$ + eau = $3ZnCl$ dissous dégage........... $+23^{Cal},4$
$3AzH^4Cl$ + eau = $3AzH^4Cl$ dissous dégage....... $-12,0$
$3AzH^4Cl$ dissous + $3ZnCl$ dissous
 = $3ZnCl, 3AzH^4Cl$ dissous dégage............ $+0,22$

on en conclut pour la chaleur de formation x du sel, à partir de ZnCl et de AzH^4Cl,

3ZnCl solide
 + $3AzH^4Cl$ solide
 + HO liq. dégage. $+23,4-12+0,22-3,23=+8^{Cal},39$

En prenant l'eau solide, on a : $+7^{Cal},68$.

Les grandes lamelles qui constituent ce composé ne dégagent pas de gaz ammoniac quand on les chauffe doucement dans un petit tube. Leur eau mère dissout, bien avant l'ébullition et en abondance, de l'oxyde de zinc précipité,

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XVI, p. 249.
([2]) *Jahresb.*, p. 217; 1857.
([3]) *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 509.

et cela sans qu'il se dégage de gaz ammoniac. Il se fait alors par refroidissement un précipité blanc amorphe, qui est un oxychlorure ammoniacal dont je parlerai plus bas.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans l'eau mère de ces mêmes lamelles, il se produit d'abord un précipité cristallin qui ne tarde pas à se redissoudre. En laissant alors le liquide se refroidir, il se dépose du sel ammoniac; si l'on enlève ce dernier et si l'on concentre le liquide, on voit se déposer de longues aiguilles décomposables par l'eau et qui semblent constituer un chlorure ammoniacal.

Après le chlorure double dont j'ai parlé, je vais placer l'étude d'un corps qui semble être une combinaison d'un chlorure double de zinc et d'ammonium avec l'oxyde de zinc. Voici comment je l'ai obtenu; j'ai dissous 100^gr de ZnCl dans 300^gr d'eau et j'ai ajouté 30^gr d'oxyde de zinc précipité, puis j'ai chauffé. J'ai ensuite versé dans ce liquide une solution saturée à froid de sel ammoniac jusqu'à dissolution totale de l'oxyde de zinc; il se dégage de l'ammoniaque. Le liquide filtré laisse déposer peu à peu, même lorsqu'il est encore très chaud, une poudre blanche fine dont je parlerai en traitant des oxychlorures. Les eaux mères séparées de cette poudre ont été concentrées de moitié et ont donné un abondant dépôt de cristaux dont la formule paraît être $2ZnCl, 4AzH^4Cl, ZnO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	54,51 54,58 54,62	54,54
Zn	24,86 24,57 25,05	24,96
AzH^3	17,40 17,69 17,56	17,41

Ce composé est soluble dans une petite quantité d'eau, il est décomposable par un excès avec formation de flocons blancs d'oxychlorure ; le chlorure double de zinc et d'ammonium, au contraire, n'était pas décomposé par l'eau, dans laquelle il était très soluble.

Ce nouveau composé dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe doucement dans un petit tube ; le chlorure double ne dégageait pas d'ammoniaque dans ces conditions. Enfin il ne s'altère pas à l'air, ne se ternit pas et ne dégage pas d'odeur ammoniacale.

J'ai déterminé la chaleur de formation de ce corps en le dissolvant dans HCl étendu ; on a, vers 11°,

$2ZnCl, 4AzH^4Cl, ZnO + HCl$ étendu dégage ..... $+4^{Cal},76$

d'où l'on déduit

$2ZnCl$ solide $+ 4AzH^4Cl$ solide $+ ZnO$ solide dégage. $+3^{Cal},24$

En évaporant de moitié les eaux mères de ce composé, j'ai obtenu un nouveau corps paraissant répondre à la formule $3ZnCl, 5AzH^4Cl, ZnO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	55,35	55,46
Zn	24,76	25,39
AzH^3	16,92 / 16,90	16,60

Ce corps est également décomposé par un excès d'eau avec formation de flocons blancs.

J'ai obtenu, en le dissolvant vers 11°, dans HCl étendu :

$3ZnCl, 5AzH^4Cl, ZnO + HCl$ étendu dégage...... $+8^{Cal},09$

d'où l'on déduit

$3ZnCl$ solide $+ 5AzH^4Cl$ solide $+ ZnO$ solide dégage. $+3^{Cal},71$

Chauffés en tube scellé avec un excès d'eau, pendant cinq heures, vers 200°, les cristaux du corps

$$2ZnCl, 4AzH^4Cl, ZnO$$

se décomposent en donnant de longues aiguilles de chlorure ammoniacal $4ZnCl, 4AzH^3, HO$.

C. *Oxychlorures ammoniacaux.* — *α*. En dissolvant du chlorure de zinc fondu dans de l'ammoniaque pure et concentrée sans refroidir celle-ci, la masse s'échauffe jusqu'à l'ébullition. Si l'on concentre la liqueur claire, il se fait un abondant précipité cristallin qui me paraît répondre à la formule d'un oxychlorure ammoniacal peu basique $6ZnCl, 6AzH^3, ZnO, 4HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	36,35 36,46	36,31
Zn...........	38,66	38,78
AzH^3.........	17,30 17,53 17,46	17,39

Ces cristaux sont immédiatement décomposés par l'eau avec formatiou d'oxychlorure insoluble; l'alcool les décompose seulement à l'ébullition. Ils sont peu altérables à l'air et dégagent de l'ammoniaque quand on les chauffe doucement dans un petit tube.

Dissous dans HCl étendu, vers 11°, ce composé a donné :

$6ZnCl, 6AzH^3, ZnO, 4HO + 7HCl$ ét. dégage... $+47^{Cal},82$

on en déduit :

nCl sol. + $6AzH^3$ gaz + ZnO sol. + 4HO liq. dégage..... $+134^{Cal},58$
nCl sol. + $6AzH^3$ gaz + ZnO sol. + 4HO sol. dégage..... $+131^{Cal},72$

D'après la chaleur dégagée par le composé

$$4ZnCl, 4AzH^3, HO,$$

on voit que l'union de $6ZnCl, 6AzH^3, 3HO$ avec ZnO, HO dégage environ $+ 2^{Cal}$.

β. Allan [1] a indiqué un oxychlorure ammoniacal qu'il obtenait en ajoutant de l'alcool à une solution de chlorure de zinc dans l'ammoniaque. D'après lui, la formule du composé produit serait $AzH^4Cl + 4ZnO, HO$, qu'on peut également écrire $ZnCl, AzH^3, 3ZnO, 5HO$. J'ai fait une solution de chlorure de zinc dans l'ammoniaque et j'y ai ajouté de l'alcool. Il ne s'est pas fait de précipité; le liquide que j'avais abandonné dans un flacon mal bouché s'est évaporé lentement et, au bout de huit mois, il y avait sur les parois du vase d'assez grands cristaux que l'analyse m'a démontrés être seulement un chlorure ammoniacal.

J'ai cependant préparé un oxychlorure ammoniacal possédant la formule citée plus haut, mais en opérant différemment. J'ai chauffé avec un excès d'eau, en tube scellé, pendant cinq heures, vers 200°, le chlorure ammoniacal $2ZnCl, 2AzH^3, HO$. Après quinze heures environ d'un refroidissement lent, le tube était tapissé en plusieurs de ses points par des groupes rayonnés de lamelles nacrées très brillantes. Ces lamelles, très légères, détachées des parois du tube et séchées sur du papier, correspondent bien à la formule $ZnCl, AzH^3, 3ZnO, 5HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	13,46	14,11
Zn	51,75	51,69
AzH^3	6,69	6,75

Ces lamelles sont détruites par l'eau.

J'ai préparé le même corps, mais en moins beaux cristaux, en chauffant pendant plusieurs heures au bain-marie, dans un ballon scellé, le même chlorure ammoniacal avec de l'eau. Ici seulement je n'ai eu que de petites

[1] *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LX, p. 107.

lamelles brillantes, mais non disposées en groupes rayonnés.

J'ai encore obtenu en tube scellé, vers 200°, avec le même chlorure ammoniacal et l'eau, un oxychlorure cristallisé dont la formule est un peu différente,

$$ZnCl, AzH^3, 2ZnO, 3HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl...........	18,28	18,39
Zn..........	50,73	50,52
AzH^3........	8,57 / 8,59	8,80

Tous les chlorures ammoniacaux donnent d'ailleurs lieu à une décomposition analogue en tube scellé, et les cristaux ainsi produits ressemblent à ceux dont je viens de parler, mais leur formule peut en différer.

γ. Le chlorure double de zinc et d'ammonium chauffé avec de l'eau dissout abondamment l'oxyde de zinc précipité, sans dégager d'ammoniaque. Si l'on sature avec ZnO une solution de 50^{gr} ZnCl et de 50^{gr} AzH^4Cl dans 300^{gr} d'eau, jusqu'à refus, il se dépose par refroidissement un précipité blanc amorphe, très doux au toucher quand il a été séché sur du papier. Le corps ainsi obtenu contient de l'ammoniaque et doit être considéré comme un oxychlorure ammoniacal. J'ai fait de nombreuses préparations de ce composé, dont la formule semble être assez compliquée. Celle qui paraît répondre le mieux à la moyenne de mes analyses est la suivante : $6ZnCl, 3ZnO, 5AzH^3, 13HO$.

J'ai trouvé :

		La formule exige
Cl........	29,86 (moyenne de 3 dosages)	29,11
Zn........	39,84 (moyenne de 5 dosages)	39,98
AzH^3......	11,04 (moyenne de 6 dosages)	11,61

Si on lave à l'eau froide cet oxychlorure ammoniacal jus-

qu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent, on obtient l'oxychlorure $ZnCl, 4ZnO, 14HO$, presque identique à l'un de ceux que je décrirai tout à l'heure. Néanmoins ce dernier produit contient encore un peu d'ammoniaque (2,46 pour 100).

δ. Si, au lieu de saturer la dissolution de chlorure double de zinc et d'ammonium jusqu'à refus par l'oxyde de zinc, on n'ajoutait que la moitié environ du poids d'oxyde capable de la saturer, on obtiendrait par refroidissement des groupes bien cristallisés de fines aiguilles qui ne sont autres que le chlorure ammoniacal $2ZnCl, 2AzH^3, HO$.

ε. J'ai préparé un autre oxychlorure ammoniacal, en faisant dissoudre dans l'eau mère du chlorure

$$4ZnCl, 4AzH^3, HO$$

de l'oxyde de zinc à une douce chaleur, sous l'influence d'un courant de gaz ammoniac. Le précipité cristallin obtenu après refroidissement répondait à la formule

$$5ZnCl, 5AzH^3, 2ZnO, 7HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl...........	31,17	31,19
Zn..........	40,31 40,17 40,03	39,98
AzH^3........	15,08 14,91	14,94

J'ai encore obtenu un autre oxychlorure, assez voisin du précédent, soit en chauffant légèrement le chlorure $4ZnCl, 4AzH^3, HO$ avec un peu d'eau et d'oxyde de zinc, puis filtrant, soit en chauffant une solution de chlorure de zinc à laquelle on a ajouté de l'oxyde, filtrant à l'ébullition, puis faisant passer un courant d'ammoniaque dans la liqueur chaude presque jusqu'à son refroidissement. Dans

ces deux cas l'oxychlorure ammoniacal cristallisé répond sensiblement à la formule $4ZnCl, 4AzH^3, ZnO, 2HO$.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Cl.........	36,19	35,78	35,63
Zn.........	40,33	41,10	40,78
AzH^3......	16,68	16,95	17,07

Je terminerai ce qui est relatif à ce sujet en disant que les oxychlorures de zinc dissous dans la solution du chlorure double de zinc et d'ammonium produisent des composés du même genre que ceux fournis par la dissolution de l'oxyde. Ainsi, l'oxychlorure préparé en précipitant une solution de chlorure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque et séché dans du papier est-il ajouté à refus à une solution chaude de chlorure de zinc et d'ammonium, il ne se dégage pas d'ammoniaque et il se précipite par refroidissement une poudre blanche d'oxychlorure ammoniacal dont la formule est voisine de celle donnée dans le paragraphe 7. Si, au contraire, on n'ajoute que la moitié d'oxychlorure capable de saturer la solution, il ne se produit alors que le chlorure ammoniacal

$$2ZnCl, 2AzH^3, HO.$$

D. *Oxychlorures.* — J'ai déjà parlé incidemment de quelques oxychlorures de zinc, en faisant remarquer, par exemple, que les chlorures ammoniacaux étaient décomposés par l'eau, avec formation de flocons blancs, et que certains oxychlorures ammoniacaux, lavés à l'eau, perdaient leur ammoniaque presque totalement pour ne laisser qu'un oxychlorure de zinc. Voici les corps que j'ai étudiés :

α. J'ai obtenu un oxychlorure en chauffant 100^gr de chlorure de zinc avec 400^gr d'eau et 40^gr d'oxyde de zinc.

J'ai dissous à l'ébullition l'excès d'oxyde de zinc, en versant une solution saturée à froid de sel ammoniac.

Pendant le refroidissement et alors même que la liqueur est encore très chaude, il se dépose une poudre fine, blanche, qui, séchée sur du papier, est très douce au toucher. Elle répond à la formule $2ZnCl, 5ZnO, 26HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	12,48 12,48	12,40
Zn	39,82 39,90	39,74

Cette poudre retient un peu d'ammoniaque (1,3 pour 100 environ).

Je l'ai lavée à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublassent plus le nitrate d'argent : son aspect ne change pas. Sa composition est alors $ZnCl, 4ZnO, 11HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	10,57	10,79
Zn	49,57	49,40

Elle ne contient plus d'ammoniaque. Elle se dissout, comme la précédente, dans la potasse et l'ammoniaque en chauffant doucement.

Dissous dans HCl étendu, vers 15°, ce dernier composé donne

$ZnCl, 4ZnO, 11HO + 4HCl$ étendu dégage....... $+ 38^{Cal}, 3$

On en déduit, pour la chaleur de formation,

$ZnCl$ anhydre $+ 4ZnO$ anhydre $+ 11HO$ liq. dégage. $+ 3^{Cal}, 2$

β. J'ai cherché la chaleur de formation de deux oxychlorures connus depuis longtemps et indiqués par Schindler et Kane. On les obtient, le premier, en chauffant de

l'oxyde de zinc avec une solution de chlorure et le second en précipitant une solution de chlorure de zinc par une quantité insuffisante d'ammoniaque et laissant digérer le précipité dans le liquide. Ces deux corps ont été séchés dans le vide et ils ont alors à peu près la même composition : $ZnCl, 3ZnO, 5HO$.

Dissous dans HCl étendu, vers 15°, ils ont donné :

premier : $ZnCl, 3ZnO, 5HO + 3HCl$ étendu dégage....... $+30^{Cal},6$
second : $ZnCl, 3ZnO, 5HO + 3HCl$ étendu dégage....... $+30^{Cal},1$

On en déduit, pour la chaleur de formation

premier : ZnCl anhyd. + 3ZnO anhyd. + 5HO liq. dégage.. $+2^{Cal},6$
second : ZnCl anhyd. + 3ZnO anhyd. + 5HO liq. dégage.. $+3^{Cal},0$

γ. Si l'on précipite par l'eau une solution de chlorure de zinc évaporée à consistance sirupeuse, il se fait un volumineux précipité floconneux. On avait d'abord donné à ce composé la formule $ZnCl, 9ZnO$; j'ai obtenu les nombres suivants avec le précipité séché d'abord sur du papier, puis exposé dans le vide :

	Trouvé.	Calculé pour $ZnCl, 5ZnO, 8HO$.
Cl............	10,23 10,18	10,36
Zn...........	56,53	56,93

Dissous dans HCl étendu, vers 12°, ce corps a donné :

$ZnCl, 5ZnO, 8HO + 5HCl$ étendu dégage........ $+47^{Cal},8$

d'où l'on déduit :

ZnCl anhydre + 5ZnO anhydre + 8HO liq. dégage.. $+2^{Cal},5$

δ. J'ai traité par un excès d'eau à l'ébullition le chlorure ammoniacal $2ZnCl, 2AzH^3, HO$. La poudre blanche ainsi obtenue a été lavée sur filtre à l'eau chaude jusqu'à

cessation de précipité par le nitrate d'argent. Cette poudre a été séchée sur du papier, puis dans le vide. Elle ne contient plus d'ammoniaque et répond à la formule

$$ZnCl, 8ZnO, 10HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	7,52	7,36
Zn............	60,54 60,75	60,69

Kane avait obtenu, dans les mêmes conditions, un corps un peu moins basique auquel il attribuait, après l'avoir séché à 80°, la formule $ZnCl, 6ZnO, 6HO$.

Avec le composé que je viens de décrire, j'ai eu, en le dissolvant dans HCl étendu, vers 16° :

$ZnCl, 8ZnO, 10HO + 8HCl$ étendu dégage........ $+73^{Cal},8$

donc

$ZnCl$ anhydre $+ 8ZnO$ anhydre $+ 10HO$ liq. dégage. $+1^{Cal},4$

ε. J'ai soumis à ce même traitement par l'eau chaude le chlorure $5ZnCl, 5AzH^3, 2HO$ et l'oxychlorure ammoniacal $6ZnCl, 6AzH^3, ZnO, 4HO$. Les oxychlorures amorphes que l'on prépare ainsi sont encore plus basiques; ils ont donné :

	Pour 100.
Cl...............	2,60 2,64
Zn..............	72,55 72,57

J'ajouterai que l'on peut préparer un oxychlorure ayant la formule

$$ZnCl, 3ZnO, 8HO,$$

qui est celle des oxychlorures de Schindler et de Kane (quand on a séché ces corps seulement sur du papier), en

dissolvant de l'oxyde de zinc à refus dans une solution de 150^{gr} de ZnCl et de 150^{gr} de AzH^4Cl dans 300^{gr} d'eau, puis versant ce liquide chaud dans un grand excès d'eau. Le précipité amorphe, qui prend naissance immédiatement et se rassemble très vite au fond du vase, a la composition donnée plus haut et ne renferme que des traces d'ammoniaque. Quand on le lave à l'eau froide, jusqu'à cessation de précipité par le nitrate d'argent, il fournit un composé plus basique ZnCl, 5ZnO, 29HO.

On voit, d'après les chiffres que j'ai donnés, relatifs aux chaleurs de formation, que l'association du chlorure avec l'oxyde de zinc donne lieu à des oxychlorures hydratés formés avec des dégagements de chaleur très peu différents, variables de $+1^{Cal},4$ à $+3^{Cal},2$, c'est-à-dire presque identiques dans les limites d'erreur des expériences.

Je veux dire enfin quelques mots sur les oxychlorures cristallisés qu'on peut produire en tube scellé. Ainsi, en chauffant de l'oxyde de zinc en excès avec de l'acide chlorhydrique étendu en tube scellé vers 200°, on trouve de petits cristaux très brillants d'oxychlorure plongés dans une masse d'oxyde inaltérée.

On peut plus aisément se procurer de l'oxychlorure cristallisé en chauffant, en présence d'une petite quantité d'eau, en tube scellé, vers 200°, pendant cinq heures, de l'oxyde de zinc avec un excès de chlorure fondu. Il reste un peu d'oxyde non attaqué, mais on peut le séparer avec facilité des petits cristaux brillants qui adhèrent aux parois du tube. C'est ainsi que j'ai obtenu un composé voisin de la formule ZnCl, 2ZnO, 4HO.

E. *Bromures ammoniacaux.* — L'étude de ces bromures n'a guère été faite que par Rammelsberg ([1]); encore n'a-t-il décrit qu'un seul de ces composés. Cependant on peut préparer un assez grand nombre de bromures ammoniacaux

([1]) *Pogg. Ann.*, t. LV, p. 240.

par les mêmes méthodes qui servent à la production des chlorures.

α. J'ai pris une solution contenant 100^{gr} de bromure d'ammonium dissous dans 300^{gr} d'eau, je l'ai chauffée, j'y ai incorporé peu à peu de l'oxyde de zinc précipité jusqu'à refus et j'ai filtré. L'oxyde se dissolvait très facilement dans le sel ammoniac chauffé seulement à 70°, mais sa dissolution dans AzH^4Br, même pour les premières portions, n'est complète qu'à l'ébullition.

Il s'est déposé par refroidissement des mamelons formés de fines aiguilles peu altérables à l'air et qui, séchées sur du papier, m'ont donné la composition suivante, qui répond à la formule $3ZnBr, 3AzH^3, HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Br	60,52	60,37
Zn	24,63	24,52
AzH^3	12,50 12,51	12,83

Ce corps est rapidement altéré par l'eau, surtout quand on chauffe. Chauffé dans un petit tube, il fond et dégage de l'eau et du gaz ammoniac.

Dissous dans HBr étendu, il a donné, vers 5° :

$3ZnBr, 3AzH^3, HO + 3HBr$ étendu dégage..... $+18^{Cal},25$

On déduit :

$3ZnBr$ solide $+ 3AzH^3$ gaz $+ HO$ liquide dégage.. $+66^{Cal},05$
» » $+ HO$ solide » .. $+65^{Cal},34$

On a, à 5° :

$ZnBr +$ eau $= ZnBr$ dissous dégage............ $+ 6^{Cal},9$

J'ai fait bouillir ce composé avec un excès d'eau, j'ai jeté la bouillie blanche ainsi produite sur un filtre et je l'ai lavée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublassent plus le nitrate d'argent. Ce corps a été séché sur du papier : il

ne contient plus d'ammoniaque, mais ce n'est guère que de l'oxyde de zinc, la teneur en brome étant trop faible pour qu'on puisse croire à l'existence d'un oxybromure. Le chlorure ammoniacal correspondant m'avait au contraire donné l'oxychlorure $ZnCl, 8ZnO, 10HO$.

β. J'ai traité ce bromure ammoniacal par un excès d'eau en tube scellé en chauffant pendant cinq heures vers 200°. Après refroidissement, certains points de la paroi du tube étaient couverts de petites écailles nacrées très brillantes, très légères et ressemblant à celles de l'oxychlorure ammoniacal correspondant. D'ailleurs, le corps ainsi formé est un oxybromure ammoniacal de même formule que l'oxychlorure, soit $ZnBr, AzH^3, 3ZnO, 5HO$:

	Trouvé.	Calculé.
Br.............	26,44	27,02
Zn....	43,63	43,91
AzH^3...........	5,76	5,74

Ce composé est détruit par l'eau, surtout à l'ébullition.

γ. Rammelsberg (*loc. cit.*) a décrit un bromure ammoniacal anhydre contenant équivalents égaux de bromure de zinc et d'ammoniaque et obtenu en dissolvant ZnBr dans l'ammoniaque chaude, puis évaporant le liquide. Je n'ai pu préparer, dans ces conditions, qu'un composé hydraté, voisin de la formule $ZnBr, AzH^3, HO$, ou plutôt ne contenant pas autant d'eau que l'indique cette formule.

δ. J'ai dissous peu à peu du bromure de zinc dans de l'ammoniaque non chauffée et en excès, puis j'ai évaporé la liqueur. Il se fait alors un composé cristallisé répondant à peu près à la formule $3ZnBr, 4AzH^3, 2HO$:

	Trouvé.	Calculé.
Br.............	56,26	56,67
Zn.............	23,51	23,02
AzH^3	16,14	16,05

Sa chaleur de formation est égale à

$3ZnBr$ solide $+ 4AzH^3$ gaz $+ 2HO$ liq. dégage... $+ 77^{Cal},05$

En faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée de ZnBr jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé, il se dépose, après évaporation, de fines aiguilles répondant à la composition

$$3ZnBr, 5AzH^3, HO.$$

Ces divers bromures ammoniacaux sont facilement décomposés par l'eau, surtout à chaud.

ε. J'ai enfin préparé un autre bromure ammoniacal en opérant comme l'a indiqué E. Divers pour obtenir la combinaison $2ZnCl, 5AzH^3, 2HO$. J'ai donné plus haut cette préparation, je n'y reviens pas. En agissant de même avec le bromure de zinc, j'ai obtenu de gros cristaux, brillants au sein de la solution mère, mais se ternissant très vite à l'air aussitôt qu'ils ne sont plus dans une atmosphère ammoniacale. Ils se recouvrent alors d'une pellicule blanche et exhalent une forte odeur d'ammoniaque. Chauffés dans un petit tube, ils fondent, dégagent AzH^3, mais ne donnent pas trace d'eau. L'analyse indique du reste qu'ils sont anhydres et que leur formule est la même, moins l'eau, que celle du chlorure ammoniacal de Divers, soit

$$2ZnBr, 5AzH^3.$$

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	50,84 51,0	51,61
Zn..........	21,28	20,98
AzH^3........	27,46	27,41

Ce composé est, comme tous les précédents, décomposé par l'eau.

Dissous dans HBr étendu, il a donné à 5° :

$2ZnBr, 5AzH^3 + 5HBr$ étendu dégage......... $+ 37^{Cal},56$

d'où l'on déduit :

$2ZnBr$ solide + $5AzH^3$ gaz dégage............ $+ 82^{Cal},24$

F. *Bromure double de zinc et d'ammonium.* — On obtient facilement ce composé (¹) en mélangeant des solutions de bromure d'ammonium et de bromure de zinc et évaporant le liquide. Il se dépose par refroidissement de grandes lamelles très déliquescentes et très solubles dans l'eau, dont la formule est sensiblement $AzH^4Br, ZnBr, HO$.

Ce composé, dissous dans l'eau, a donné, à 5° :

$ZnBr, AzH^4Br, HO$ + eau dégage............... $- 0^{Cal},9$

or, comme on a, à cette même température :

ZnBr + eau = ZnBr dissous dégage.............	$+6^{Cal},9$
AmBr + eau = AmBr dissous dégage.............	$-4,87$
ZnBr dissous + AmBr dissous dégage............	$+0,0$

on en déduit, pour la chaleur de formation :

ZnBr solide + AmBr solide + HO liquide dégage.	$+2^{Cal},93$
ZnBr solide + AmBr solide + HO solide dégage..	$+2^{Cal},215$

G. *Oxybromures.* — Ces corps n'avaient pas encore été étudiés.

On peut les préparer par des méthodes analogues à celles qui donnent les oxychlorures : ils sont plus basiques que ces derniers.

Les bromures et chlorures ammoniacaux présentaient dans leurs formules certaines ressemblances; les oxybromures diffèrent des oxychlorures en ceci, c'est que le rapport $\frac{ZnBr}{ZnO}$ est le plus souvent égal à $\frac{1}{4}$.

α. J'ai chauffé à l'ébullition une solution concentrée de bromure de zinc et j'ai peu à peu ajouté de l'oxyde en

(¹) Bödeker, *Jahresb.*, p. 17; 1860.

léger excès : ce dernier semble mieux se dissoudre que dans une solution de chlorure de zinc. Après filtration de la liqueur chaude, il s'est déposé de petites lamelles nacrées brillantes : l'oxychlorure correspondant était amorphe. Ces petites lamelles sont aisément décomposables par l'eau et répondent à la formule ZnBr, 4ZnO, 13HO.

Dissous dans HBr étendu, vers 5°, ce composé a donné :

ZnBr, 4ZnO, 13HO + 4HBr étendu dégage...... $+38^{Cal},8$

on en déduit :

ZnBr solide + 4ZnO solide + 13HO liquide dégage.. $+1^{Cal},7$

β. On prépare un composé qui a une formule voisine de la précédente en précipitant une solution de ZnBr par une quantité insuffisante d'ammoniaque. Séché sur du papier, ce précipité blanc amorphe m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	17,93	17,95
Zn..........	35,98 35,73	36,47

ce qui répond à la composition ZnBr, 4ZnO, 19HO.

Sa chaleur de dissolution dans HBr étendu, à 5°, est égale à $+39^{Cal}$; ce qui donne :

ZnBr anhydre + 4ZnO anhydre + 19HO liq. dégage. $+1^{Cal},5$

γ. En traitant une solution bouillante qui contient 100^{gr} de ZnBr, et 30^{gr} ZnO par une dissolution concentrée de bromure d'ammonium, jusqu'à dissolution totale de l'oxyde, il se fait, par refroidissement de la liqueur filtrée, un précipité blanc, amorphe, très doux au toucher qui, séché sur du papier, répond à la formule ZnBr, 4ZnO, 10HO :

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	22,17	21,94
Zn..........	45,04	44,58

Ce corps renferme un peu d'ammoniaque. Lavé à l'eau jusqu'à ce que le nitrate d'argent ne trouble plus les eaux de lavage, il se transforme en un corps plus basique : ZnBr, 6ZnO, 35HO.

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	12,29	11,93
Zn..........	33,54	33,92

il renferme encore des traces d'ammoniaque. L'oxychlorure correspondant avait pour formule

ZnCl, 4ZnO, 11HO.

Dissous dans HBr étendu, il a donné à 5° :

ZnBr, 6ZnO, 35HO + 6HBr étendu dégage..... $+ 54^{Cal},17$

d'où

ZnBr anhydre + 6ZnO anhydre + 35HO liq. dégage. $+ 3^{Cal},1$

La chaleur de formation de ces oxybromures est donc très faible, peut-être même ces chaleurs sont-elles égales, comme celles des oxychlorures, dans les limites d'erreurs des expériences.

δ. J'ai chauffé en tube scellé, vers 200°, pendant cinq heures, une solution concentrée de ZnBr mélangée d'une petite quantité de ZnO et j'ai obtenu, sur les parois du tube, de petits cristaux brillants présentant la composition ZnBr, 5ZnO, 6HO.

	Trouvé.	Calculé.
Br...........	21,67	21,68
Zn...........	52,51	52,84

Ces divers oxybromures se dissolvent dans la potasse et l'ammoniaque, mais plus difficilement que les oxychlorures et surtout à l'ébullition.

VI.

CHLORURES DOUBLES DE PLOMB ET D'AMMONIUM. — BROMURES DOUBLES. — OXYCHLORURES ET OXYBROMURES.

Je traiterai ce sujet dans l'ordre suivant :

A, chlorures doubles de plomb et d'ammonium ; B, bromures doubles ; C, oxychlorures de plomb ; D, oxybromures ; E, chaleur de formation de quelques oxychlorures et oxybromures de plomb.

A. *Chlorures doubles de plomb et d'ammonium.* — J'ai préparé un certain nombre de ces chlorures et bromures doubles, soit en dissolvant du chlorure ou du bromure de plomb dans le chlorure ou le bromure d'ammonium à certains états de concentration, soit en traitant par la litharge ces deux derniers corps. Le nombre de combinaisons que l'on peut ainsi obtenir est assez grand. Je ne crois pas qu'on se soit encore occupé de ces sels doubles ; ils présentent cependant à mon avis un certain intérêt : je suis, en effet, parvenu à produire des oxychlorures et oxybromures cristallisés par la décomposition, en tube scellé, de certains de ces composés, comme je l'exposerai dans la suite ([1]).

α. Une solution de sel ammoniac saturée à froid, chauffée à l'ébullition, est additionnée de chlorure de plomb jusqu'à refus. On filtre et il se dépose un précipité cristallin qui, séché sur du papier, m'a donné la composition

$$2PbCl, 9AzH^4Cl, 3HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl..........	49,87	49,65
Pb	26,36	26,32
AzH^3	19,15	19,45

([1]) Je n'ai point fait d'études thermiques sur les chlorures et les bromures doubles en raison de la très faible solubilité de PbCl et PbBr dans l'eau et de la difficulté de trouver un dissolvant de ces corps.

Ce composé, ainsi que tous ceux préparés avec le sel ammoniac et le chlorure de plomb, est décomposé par l'eau. L'état cristallin disparaît, il y a séparation et il ne reste qu'une poudre blanche de chlorure de plomb. Tous ces composés sont également jaunis par la potasse.

β. J'ai pris ensuite une solution de sel ammoniac saturée à chaud, soit poids égaux d'eau et de sel (200gr de chacun) et je l'ai saturée de PbCl. Aussitôt la filtration faite, et même pendant cette filtration, on voit se déposer rapidement un abondant précipité de petites lamelles nacrées très brillantes dont l'aspect est le même pour les trois corps dont je vais donner la formule.

Le premier que j'ai ainsi obtenu a pour composition

$$4\,PbCl,\ 11\,AzH^4Cl,\ 7\,HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl..........	44,10	44,09
Pb..........	34,35	34,28
AzH^3........	15,40	15,48

En opérant de la même manière, j'ai encore obtenu un sel ayant pour formule $4\,PbCl,\ 9\,AzH^4Cl,\ 5\,HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl..........	42,53	42,63
Pb..........	38,36 / 38,20	38,24
AzH^3.......	14,03	14,13

Enfin une troisième préparation, dans laquelle, aussitôt la dissolution de PbCl achevée, on a immédiatement recueilli les premières lamelles formées pendant le refroidissement, a donné le composé $PbCl,\ 3\,AzH^4Cl,\ HO$.

Il vaut mieux décanter ces solutions chaudes que de les filtrer, les lamelles couvrant rapidement tout le filtre. Ces lamelles se ternissent très vite à l'air; au bout de quelques jours elles n'ont plus d'éclat.

γ. Il est facile de préparer des composés voisins de ceux qui précèdent en dissolvant de la litharge dans le sel ammoniac; il se dégage AzH^3 et, par refroidissement de la solution filtrée, il se dépose une croûte formée de petits cristaux, croûte très dure et très adhérente aux parois du vase. Ce dernier caractère est commun à tous les sels préparés avec la litharge.

J'ai dissous presque à l'ébullition 200^{gr} de sel ammoniac dans 400^{gr} d'eau et j'y ai incorporé 50^{gr} environ de litharge en poudre fine jusqu'à dissolution complète. J'ai filtré; le précipité cristallin formé correspond à la formule $PbCl, 9AzH^4Cl, 4HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl	54,04	54,07
Pb..........	15,44 15,38	15,76
AzH^3........	23,66	23,30

J'ai obtenu, avec les mêmes proportions de matière, mais en maintenant la solution presque à l'ébullition pendant une heure et demie, un sel de la formule

$$PbCl, 5AzH^4Cl, HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl	51,10	51,28
Pb..........	24,84 25,15	24,90
AzH^3.......	20,22 20,36	20,45

J'ai pris ensuite une solution de sel ammoniac plus concentrée (poids égaux d'eau et de sel), j'y ai ajouté de la litharge pulvérisée jusqu'à refus, j'ai laissé le tout en digestion pendant trois heures presque à la température d'ébullition, puis j'ai décanté. Le sel déposé m'a donné la

même composition que le dernier que j'ai décrit, résultant de la dissolution de PbCl dans AzH^4Cl, soit :

$$PbCl, 3AzH^4Cl, HO.$$

	Trouvé.		
	Obtenu par Pb Cl.	Obtenu par la litharge.	Calculé.
Cl.........	45,34	45,48	46,02
Pb.........	33,52	33,97	33,54
AzH^3	16,12	16,13	16,53

Tous ces corps, préparés avec la litharge, sont décomposés par l'eau froide et surtout par l'eau chaude en excès : il se forme un précipité blanc; mais ici ce n'est plus du chlorure de plomb, c'est de l'oxychlorure qui se précipite. Je reviendrai tout à l'heure sur cette décomposition.

B. *Bromures doubles de plomb et d'ammonium.* — J'ai obtenu, d'une façon analogue, des bromures doubles.

α. J'ai dissous du bromure d'ammonium dans son poids d'eau chauffée presque à l'ébullition et j'ai ajouté peu à peu du bromure de plomb jusqu'à refus. Il s'est déposé assez rapidement des mamelons cristallins qui ont été séparés de l'eau mère et séchés sur du papier. Ils se ternissent très vite à l'air. Ils répondent à la formule $7PbBr, 6AzH^4Br, 7HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	54,10 54,29	53,73
Pb..........	37,23 37,44	37,43
AzH^3........	5,41 5,32	5,26

Les eaux mères ont été évaporées et ont laissé déposer d'assez belles aiguilles, très légèrement colorées en rose et peu altérables à l'air. Leur formule est

$$2PbBr, 7AzH^4Br, 3HO.$$

Ces deux composés sont séparés par l'eau froide en bromure d'ammonium qui se dissout et bromure de plomb très peu soluble qui reste.

β. L'action de la litharge sur AzH^4Br est analogue à celle exercée sur AzH^4Cl. Du bromure d'ammonium étant dissous dans son poids d'eau à chaud, j'y ai incorporé peu à peu de la litharge en léger excès, j'ai fait digérer et j'ai décanté.

Le dépôt cristallin qui se forme assez promptement est dur, adhérant fortement aux parois du vase et composé de petits cristaux très légèrement colorés en rose. Ce sel a une formule analogue à celle du chlorure double correspondant : $PbBr, 3AzH^4Br, HO$.

Je ferai sur ce dernier corps la même remarque que plus haut relativement aux chlorures doubles préparés par la litharge : l'eau, surtout si elle est chaude, décompose ce dernier bromure avec formation d'un dépôt blanc d'oxybromure; j'y reviendrai à propos des oxybromures.

C. *Oxychlorures*. — On connaît, depuis longtemps, un grand nombre de ces corps. La plupart peuvent s'obtenir par fusion du chlorure avec la litharge ou le carbonate de plomb : tels sont les composés $3PbCl, PbO$, $PbCl, PbO$, $PbCl, 3PbO$, $PbCl, 5PbO$, $PbCl, 7PbO$. On les a encore préparés par le chlorure et l'acétate de plomb, par l'action d'un alcali sur $PbCl$ dissous par l'action du sel marin sur l'acétate tribasique de plomb, etc. Berzelius précipitait $PbCl$ dissous par l'ammoniaque; le corps ainsi obtenu, séché dans du papier, m'a donné pour formule $PbCl, 3PbO, 3HO$.

α. J'avais remarqué que la décomposition par l'eau chaude des chlorures doubles de plomb et d'ammonium, préparés par la litharge, donne lieu à la formation d'une poudre blanche inaltérable par l'eau froide ou chaude, poudre complètement insoluble : c'est là un oxychlorure.

J'ai préparé cet oxychlorure des deux façons suivantes :

1° Une solution de 200gr de sel ammoniac dans 400gr d'eau, faite à chaud, a été saturée de litharge et la digestion a été prolongée quelque temps : ensuite on a versé le liquide dans un grand excès d'eau froide; il se fait immédiatement un précipité blanc qui se dépose très vite, on l'a lavé à l'eau par décantation et on l'a séché sur du papier, puis à l'étuve à 100°. L'analyse lui assigne la formule $PbCl, PbO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	13,99	14,17
Pb...........	82,16 82,15	82,63

2° J'ai fait bouillir le composé $PbCl, 3AzH^4Cl, HO$ ([1]) (préparé avec la litharge) avec un grand excès d'eau; j'ai renouvelé plusieurs fois ce traitement par l'eau chaude en conservant les eaux qui provenaient de la décantation. Il reste finalement une poudre blanche qui n'est autre chose que l'oxychlorure $PbCl, PbO$, mais qui contient 1éq d'eau si elle n'a été séchée que sur du papier.

Je dirai, en passant, que les eaux de décantation ont été concentrées et qu'elles ont laissé déposer de petites lamelles micacées très brillantes qui constituent encore un sel double; soit $4PbCl, AzH^4Cl, 6HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	26,64	26,75
Pb...........	61,98 62,25	62,39
AzH^3.........	2,80 2,91	2,56

β. Avant de parler des oxychlorures cristallisés, je dirai qu'on obtient très facilement des oxychlorures amorphes

---

([1]) Tous les composés préparés avec la litharge donnent de semblables résultats.

en précipitant le chlorure dissous par la potasse, en quantités équivalentes indiquées par les formules

$$2PbCl + KO = PbCl, PbO + KCl,$$
$$3PbCl + 2KO = PbCl, 2PbO + 2KCl,$$
$$4PbCl + 3KO = PbCl, 3PbO + 3KCl.$$

Ces corps, que j'ai séchés d'abord sur du papier, puis à l'étuve, et dont j'ai vérifié la formule par l'analyse, sont ceux qui m'ont servi aux études thermiques sur les oxychlorures de plomb dont je parlerai plus loin. J'ai, du reste, opéré de même pour avoir les oxybromures.

γ. Étant donné que les chlorures doubles préparés par la litharge sont aisément décomposés par l'eau chaude, j'ai pensé que, sous l'influence de la pression, les oxychlorures formés pourraient cristalliser.

J'ai, à cet effet, pulvérisé une petite quantité du sel $PbCl, 3AzH^4Cl, HO$ [1] et j'ai introduit cette poudre dans un tube avec 50^{cc} d'eau environ. Le tube a été scellé, puis chauffé au bain d'huile pendant cinq heures vers $200°$. Après quinze heures de refroidissement lent, le tube contenait de belles aiguilles brillantes, ressemblant, sauf leur longueur qui est moindre, à celles de l'oxychlorure de calcium. Ces aiguilles, égouttées sur du papier, m'ont donné la composition $PbCl, PbO, HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl..........	13,86	13,68
Pb...........	{ 79,09 / 79,23 }	79,76

Elles ne contiennent pas d'ammoniaque.

δ. J'ai versé, dans un tube contenant 30^{cc} environ d'eau, une petite quantité de l'eau mère du sel $PbCl, 3AzH^4Cl, HO$; il s'est produit un précipité blanc; le tube a été scellé et

(1) Ou de tout autre obtenu de la même façon.

chauffé, comme le précédent, vers 200° pendant cinq heures. Après refroidissement, le fond du tube était rempli de petites aiguilles fines, exemptes d'ammoniaque, dont la composition est $2PbCl, PbO, 2HO$.

	Trouvé.	Calculé.
Cl.............	17,11	17,42
Pb............	76,17	76,19

Ces deux oxychlorures cristallisés sont solubles à l'ébullition dans la soude qui les jaunit d'abord.

ε. En traitant au contraire en tube scellé un des sels doubles préparés par la dissolution de PbCl dans le sel ammoniac, je n'ai obtenu que de fines aiguilles de chlorure de plomb. Il me semble donc que les sels doubles préparés avec le chlorure de plomb ne ressemblent pas à ceux préparés avec la litharge, bien que leur composition puisse être parfois identique (le sel $PbCl, 3AzH^4Cl, HO$) et que les analyses concordent assez bien avec la formule calculée. Je pense que ceux qui sont préparés avec la litharge contiennent une petite quantité d'oxychlorure, qui leur est ou non combinée et qui pourrait être formée d'après l'équation

$$2PbO + AzH^4Cl = PbCl, PbO + AzH^3 + HO;$$

tandis que le sel lui-même, dont la formation serait prédominante, prendrait naissance d'après l'équation

$$4AzH^4Cl + PbO = PbCl, 3AzH^4Cl, HO + AzH^3$$ (1).

(1) Je me souviens d'avoir obtenu, au début de ces études, un sel provenant de l'action de la litharge sur le chlorhydrate d'ammoniaque et qui renfermait une quantité de plomb trop forte pour constituer un sel double.

Il est probable que ce sel était un mélange d'oxychlorure et de chlorure double : dans ce cas unique, l'oxychlorure semblait être en assez forte proportion.

Les corps dont j'ai donné l'analyse m'ont paru bien définis comme sels doubles; cependant je dois ajouter qu'il m'est souvent arrivé, dans

Cette petite quantité d'oxychlorure se séparerait aisément sous l'influence de l'eau et serait capable de cristalliser sous pression. Il n'en existe du reste que fort peu; le faible rendement des tubes scellés l'atteste.

D. *Oxybromures.* — Les indications relatives à la production de ces composés sont très peu nombreuses. Balard, Löwig et Brandes ont indiqué le composé PbBr, PbO, obtenu de trois façons différentes.

Les préparations que j'ai faites pour obtenir ces corps sont calquées sur celles qui m'ont donné les oxychlorures.

α. On obtient un oxybromure amorphe en versant dans un excès d'eau froide, soit une solution de litharge dans le bromure d'ammonium dissous dans son poids d'eau, soit l'eau mère du sel PbBr, 3 AzH^4Br, HO, soit en décomposant par l'eau chaude ce dernier sel et en renouvelant plusieurs fois l'eau. Le précipité blanc formé a pour composition PbBr, PbO, quand il a été séché à l'étuve à 100°; mais, même à cette température maintenue longtemps, il retient énergiquement des traces d'eau, comme le montre du reste l'analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Br.............	26,46	27,11
Pb.............	69,30	70,16

J'ai évaporé l'eau provenant de l'attaque du sel

PbBr, 3 AzH^4Br, HO,

et, comme dans le cas du chlorure double, j'ai obtenu

les très nombreuses préparations que j'ai faites en dissolvant la litharge dans le sel ammoniac, d'obtenir des composés de formule voisine de ceux cités plus haut, mais qui renfermaient d'une manière évidente un petit excès d'oxyde de plomb. A peine ai-je besoin de dire que le rendement de ceux-ci en oxychlorure est plus considérable, soit qu'on les traite par l'eau chaude plusieurs fois renouvelée, soit qu'on les décompose en tube scellé en présence de l'eau.

des lamelles micacées présentant la composition

$$3PbBr, AzH^4Br, HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Br............	48,17	48,66
Pb............	47,28	47,22
AzH^3..........	2,85	2,58

β. Les oxybromures cristallisés s'obtiennent de la même façon que les oxychlorures, en tube scellé, en chauffant vers 200°.

Ainsi, le composé $PbBr, 3AzH^4Br, HO$, chauffé en petite quantité avec de l'eau, m'a donné, comme tous ces produits obtenus par la pression, de fines aiguilles dont la composition a été, dans une première opération,

$$PbBr, PbO, 3HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Br............	25,38	24,84
Pb............	64,43	64,28

et, dans une seconde, $2PbBr, 2PbO, 3HO$,

	Trouvé.	Calculé.
Br..........	25,75	25,93
Pb...........	67,66 / 67,51 / 67,56	67,09

γ. Une petite quantité de l'eau mère du sel

$$PbBr, 3AzH^4Br, HO$$

a été versée dans un excès d'eau contenue dans un tube qu'on a scellé et chauffé à 200°. Il s'est produit de fines aiguilles dont la composition est voisine des deux corps décrits précédemment, soit $PbBr, PbO, HO$. Au milieu du liquide flottaient de petites lamelles brillantes dont il

n'a pas été possible de faire l'analyse à cause de leur trop faible poids.

Ces divers oxybromures cristallisés ne contiennent pas d'ammoniaque; chauffés avec de la soude en dissolution, ils jaunissent d'abord, puis disparaissent.

Les conditions dans lesquelles se forment ces oxybromures cristallisés, notamment celui qui provient de la décomposition par l'eau du sel double PbBr, $3AzH^4Br$, HO, donnent lieu aux mêmes remarques que celles que j'ai faites plus haut à propos des oxychlorures cristallisés. Ce ne sont, en effet, que les bromures doubles obtenus au moyen de la litharge et du bromure d'ammonium qui se décomposent par l'eau en donnant des oxybromures. Les autres bromures doubles préparés par le bromure de plomb ne donnent, en tube scellé, que des lamelles de bromure de plomb.

δ. Les essais que j'ai faits pour préparer un chlorure ou un bromure ammoniacal de plomb par voie humide ont été infructueux. H. Rose [1] avait préparé un de ces corps par l'action du gaz ammoniac sur PbCl; il avait reconnu que, pour 100 parties de ce dernier corps il y avait 9,31 d'ammoniaque retenue.

Chauffée à 150° en tube scellé, pendant plusieurs heures, avec du chlorure ou du bromure de plomb pulvérisés, l'ammoniaque n'a pas agi sur eux.

E. *Chaleur de formation de quelques oxychlorures et oxybromures de plomb.* — J'ai indiqué plus haut comment j'ai préparé les oxychlorures et oxybromures en précipitant par la potasse le chlorure et le bromure de plomb dissous. Tous ces précipités amorphes ont été lavés soigneusement à l'eau froide, séchés à 100° jusqu'à perte des dernières traces d'eau et analysés.

J'ai traité, dans le calorimètre, les oxychlorures par

---

[1] *Pogg. Ann.*, t. XX, p. 157.

l'acide chlorhydrique ($\frac{1}{2}$ équivalent $= 1^{lit}$) saturé à l'avance de chlorure de plomb, de telle sorte qu'à la fin de la réaction tout l'oxychlorure était transformé en chlorure de plomb précipité, sans qu'on eût à tenir compte de la chaleur de dissolution du chlorure de plomb dans l'acide chlorhydrique. J'ai agi de même avec les oxybromures en les dissolvant dans HBr ($\frac{1}{2}$ équivalent $= 1^{lit}$) saturé de bromure de plomb.

La solubilité du chlorure de plomb dans HCl ($\frac{1}{2}$ équivalent $= 1^{lit}$) est d'ailleurs faible; elle est, d'après mes expériences, de $0^{gr},880$ par litre à $11°$; elle serait de 8^{gr} dans l'eau pure à la même température.

La solubilité de PbBr dans HBr ($\frac{1}{2}$ équivalent $= 1^{lit}$) est de $1^{gr},25$ par litre à $11°$, au lieu de 5^{gr} environ à cette même température dans l'eau seule.

Voici, vers $10°$, les nombres obtenus dans les expériences thermiques avec les oxychlorures :

	Cal
PbCl, PbO solide + HCl saturé de PbCl dégage..	+ 9,04
PbCl, 2PbO solide + 2HCl saturé de PbCl dégage..	+19,98
PbCl, 3PbO solide + 3HCl saturé de PbCl dégage..	+31,60

Il suffit, pour avoir la chaleur de formation de ces différents composés à partir du chlorure et de l'oxyde de plomb anhydres, de retrancher ces divers nombres de une fois, deux fois, trois fois la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique étendu et saturé de chlorure de plomb par l'oxyde de plomb anhydre, soit

PbO anhydre + HCl étendu et saturé de PbCl dégage. $+12^{Cal},3$

On a alors les valeurs suivantes :

	Cal
PbO anhydre + PbCl anhydre dégage............	+ 3,26
2PbO anhydre + PbCl anhydre dégage...........	+ 4,62
3PbO anhydre + PbCl anhydre dégage...........	+ 5,30

J'ai obtenu avec les oxybromures, vers 10°,

	Cal
PbBr, PbO solide + HBr saturé de PbBr dégage.	+12,00
PbBr, 2PbO solide + 2HBr saturé de PbBr dégage.	+24,97
PbBr, 3PbO solide + 3HBr saturé de PbBr dégage.	+37,80

On tire de là, pour la chaleur de formation à partir de l'oxyde et du bromure anhydres (PbO anhydre + HBr ét. et saturé de PbBr dégageant $+ 14^{Cal}$), les valeurs suivantes :

	Cal
PbO anhydre + PbBr anhydre dégage	+ 2,00
2PbO anhydre + PbBr anhydre dégage	+ 3,03
3PbO anhydre + PbBr anhydre dégage	+ 4,20

On voit, d'après ces chiffres, que la chaleur dégagée croît de $+ 1^{Cal}$ environ avec l'addition de $1^{éq}$ de PbO, les erreurs d'expériences ne pouvant altérer le sens du résultat. On voit également que la chaleur de formation des oxybromures est plus faible de $+ 1^{Cal}$ environ que celle des oxychlorures correspondants.

VII.

OXYCHLORURES ET OXYBROMURES DE MERCURE.

A. *Oxychlorures*. — Les oxychlorures de mercure ont été très bien décrits, pour la plupart, principalement par Millon ([1]) dans son Mémoire sur l'action réciproque des carbonates et bicarbonates alcalins sur le bichlorure de mercure, par Roucher ([2]), qui a examiné l'action du bichlorure de mercure, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique, sur l'oxyde jaune ou l'oxyde rouge de mercure, et par Thaulow ([3]). Bien avant ces divers tra-

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XVIII, p. 372, et *Comptes rendus*, t. XX, p. 1291.

([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXVII, p. 353, et *Comptes rendus*, t. XIX, p. 773.

([3]) *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXXI, p. 370.

vaux, Grouvelle ([1]) avait signalé la formation d'un de ces composés par l'action du chlore en dissolution sur l'oxyde rouge.

En dehors de l'étude thermique que je vais présenter de la plupart des oxychlorures et oxybromures, je ferai sur certains corps déjà connus quelques remarques que m'ont suggérées leurs préparations, et j'indiquerai la production de quelques composés nouveaux.

α. HgO, HgCl. — Ce composé n'a pas été décrit et je n'ai pu réussir à le préparer par la voie humide. En versant à froid $1^{éq}$ de potasse dans $2^{éq}$ de bichlorure de mercure dissous, j'avais cru pouvoir préparer un semblable composé par une réaction analogue à celle qui donne l'oxychlorure de plomb correspondant. Mais il se fait ainsi un précipité brun chocolat qui, lavé à l'eau froide et séché à 100°, constitue un des corps de la formule 4HgO, HgCl, ainsi que le montre l'analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Cl............	6,08	6,25
Hg	87,86 87,96	88,10

J'ai obtenu le composé HgO, HgCl en chauffant à 300° pendant six heures, au bain d'huile en tube scellé, un mélange intimement pulvérisé de $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'oxyde rouge de mercure avec un peu plus de $\frac{1}{10}$ d'équivalent de bichlorure (soit $15^{gr},6$ au lieu de $13^{gr},55$); car il se sublime toujours un peu de ce dernier corps à la partie supérieure du tube. Même à la température ordinaire, quand on broie ensemble ces deux substances, on voit la teinte rouge de l'oxyde disparaître peu à peu et faire place à une teinte jaune clair, puis jaune de plus en plus pâle. Le produit, chauffé comme je l'ai dit, est rouge brun foncé, d'apparence homogène, facilement décomposé même par l'eau

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVII, p. 42.

froide. La potasse donne avec lui de l'oxyde jaune. J'ai vérifié sa composition par l'analyse.

Dissous dans HCl étendu, il a donné, à 9° :

HgO, HgCl + HCl étendu dégage .... $+7^{Cal},0$

Or comme on a, à 9° :

HgO + HCl étendu = HgCl dissous dégage...... $+10^{Cal},2$
HgCl + eau = HgCl dissous dégage .... $-1^{Cal},55$

on en déduit pour l'union de HgO avec HgCl :

HgO + HgCl dégage................. $+1^{Cal},65$

β. 2HgO, HgCl. — J'ai préparé un des nombreux composés répondant à cette formule en versant à froid, comme l'indique Millon, 1 volume d'une solution saturée de bicarbonate de potasse dans 3 volumes d'une solution saturée de bichlorure de mercure, puis agitant. Le précipité rouge pourpre, qui apparaît assez rapidement, se rassemble peu à peu. Je l'ai recueilli et lavé avec très peu d'eau froide qui le décomposerait par un contact prolongé. Je l'ai séché à l'étuve à 100° pendant deux jours, car il retient avec opiniâtreté des traces d'eau. L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cl.............	10,08	10,09
Hg.............	85,25	85,34

Une autre préparation de ce corps m'a fourni un précipité rouge brun de même composition. Il m'a semblé d'ailleurs qu'une dessiccation prolongée à 100° pouvait changer un peu la couleur rouge pourpre et l'amener à une teinte plus brune.

J'ai obtenu, à 9° :

2HgO, HgCl + 2HCl étendu dégage .... $+15^{Cal},7$

d'où l'on tire

2HgO + HgCl dégage............... $+3^{Cal},15$

J'ai préparé un corps de même formule par la voie sèche en chauffant $\frac{2}{10}$ d'équivalent d'oxyde rouge avec un peu plus de $\frac{1}{10}$ d'équivalent de bichlorure. Le corps ainsi obtenu est rouge brun foncé, facilement altéré par l'eau froide. Il donne avec la potasse de l'oxyde jaune.

J'ai eu pour sa chaleur de dissolution dans HCl le nombre $+15^{Cal},8$, très voisin de la chaleur de dissolution du corps obtenu par voie humide; la chaleur de formation à partir de HgO et de HgCl est donc égale à $+3^{Cal},05$.

J'ai obtenu également ce composé 2HgO, HgCl en versant à froid 1 volume de dissolution saturée de HgCl dans 1 volume de dissolution saturée de bicarbonate de soude. Au début, et par l'agitation, le liquide devient jaune sale; peu à peu il se produit un précipité rouge brique.

Ce précipité, séché à 100°, a donné à l'analyse :

Cl	10,11
Hg	84,88
	85,05

il donne avec la potasse de l'oxyde jaune. Les eaux mères de ce composé laissent déposer, quand on les chauffe seulement jusqu'à l'ébullition, un précipité cristallin gris de fer de la formule 4HgO, HgCl.

Tous les corps de la formule 2HgO, HgCl sont très altérables par l'eau froide.

γ. 3HgO, HgCl. — On prépare aisément par voie humide, à l'état de précipité brun amorphe, plusieurs corps de cette formule indiqués par Millon : 1° en versant goutte à goutte une solution de carbonate de soude, ou 2° une solution de potasse dans du bichlorure de mercure en solution bouillante et en grand excès; 3° en versant 1 volume d'une solution saturée de HgCl dans 1 volume d'une solution saturée de bicarbonate de potasse, le tout à froid. Il se produit, dans ce dernier cas, d'abord un précipité jaune pâle qui devient peu à peu rouge brique et fina-

lement brun. Ces trois corps ont été séchés à 100°; après lavage à l'eau froide, ils m'ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Cl...........	7,31 7,39	7,72
Hg...........	86,93 86,86 86,78 86,88	87,05

Les nombres que j'ai obtenus dans l'étude thermique de ces trois composés me paraissent présenter une anomalie que je ne peux expliquer : je ne parlerai que de la chaleur de formation d'un corps rouge brun obtenu par voie sèche en chauffant en tube scellé, à 300°, $\frac{3}{10}$ d'équivalent d'oxyde rouge avec un peu plus de $\frac{1}{10}$ d'équivalent de bichlorure de mercure.

Ce composé m'a donné :

$3HgO, HgCl + 3HCl$ étendu dégage.... $+25^{Cal},1$

d'où l'on tire

$3HgO + HgCl$ dégage................ $+3^{Cal},95$

Ce corps, comme tous ceux de même formule, est peu altéré par l'eau froide. Il donne avec la potasse de l'oxyde jaune.

δ. $4HgO, HgCl$. — Les corps qui possèdent cette formule sont très nombreux. Les trois premiers que je vais citer ont été étudiés au point de vue thermique :

1° On chauffe les eaux mères du composé $2HgO, HgCl$, préparé par le bicarbonate de potasse et le bichlorure de mercure, comme je l'ai rappelé plus haut (Millon). A mesure que le liquide s'échauffe, il se dégage de l'acide carbonique et l'on voit apparaître peu à peu une poudre grise brillante qui augmente sans cesse. Mais il faut éteindre le feu dès que l'ébullition commence; car, en prolongeant

l'action de la chaleur au delà de cette limite, ce corps gris de fer qui prend naissance se décompose assez promptement et ne laisse finalement que de l'oxyde rouge pour résidu.

Le corps qui m'a servi aux mesures thermiques avait la composition suivante, une fois lavé à l'eau froide et séché à 100° :

	Trouvé.	Calculé pour $4HgO, HgCl$.
Cl............	5,93	6,25
Hg...........	88,40 88,31	88,10

J'ai obtenu à 9° :

$4HgO, HgCl + 4HCl$ étendu dégage ... $+ 34^{Cal},32$

d'où l'on tire :

$4HgO + HgCl$ dégage .... $+ 4^{Cal},93$

Ce corps est rougeâtre au microscope; il donne avec la potasse de l'oxyde jaune.

J'ai dit plus haut que les eaux mères du composé

$$2HgO, HgCl$$

obtenu par $HgCl$ et le bicarbonate de soude laissaient déposer, quand on les chauffe, un corps gris de fer

$$4HgO, HgCl.$$

Je ferai, relativement à l'altérabilité de ce composé sous l'influence de la chaleur, les mêmes remarques. Encore voyait-on, au fond du vase où ce dernier corps s'était déposé, des traces non douteuses d'oxyde rouge, bien qu'il n'y ait pas eu d'ébullition.

2° J'ai eu les mêmes résultats thermiques soit avec un corps amorphe brun préparé en versant du carbonate de soude en excès dans une solution de bichlorure de mercure bouillante (Soubeiran), soit avec un oxychlorure brun obtenu, comme l'a indiqué Millon, en versant à froid

1 volume de solution saturée de bichlorure de mercure dans 3 volumes de solution saturée de bicarbonate de potasse. L'analyse de ces deux corps m'a donné :

	Trouvé.	
	I.	II.
Cl	5,75	5,77
Hg	87,97	88,10
	87,87	87,93

Le chauffage des eaux mères de ce dernier composé abandonne un précipité brun $4HgO, HgCl$ très altérable également par une ébullition prolongée. Ainsi, j'ai obtenu dans une semblable préparation 88,68 pour 100 de mercure, nombre évidemment un peu fort.

Il semble, du reste, que le chauffage en présence de l'eau transforme tous les oxychlorures

$$2HgO, HgCl; \quad 3HgO, HgCl$$

d'abord dans le composé $4HgO, HgCl$, lequel est lui-même détruit par l'ébullition et ne laisse plus que de l'oxyde rouge.

Une remarque analogue pour les composés obtenus au moyen de l'oxyde et d'une solution de chlorure de mercure a été faite par Roucher.

3° Un corps préparé par voie sèche en tube scellé, d'une couleur grise légèrement rougeâtre et présentant cette composition, $4HgO, HgCl$, m'a donné :

$$4HgO, HgCl + 4HCl \text{ étendu dégage} \ldots \quad +34^{Cal},55$$

d'où

$$4HgO + HgCl \text{ dégage} \ldots \quad +4^{Cal},70$$

Ce dernier nombre est très voisin de celui que m'ont fourni les composés obtenus par voie humide.

3° En chauffant au voisinage de l'ébullition, pendant sept heures, de l'oxyde rouge au sein d'une solution contenant environ quatre fois plus de bichlorure, on voit

l'oxyde noircir peu à peu. Le corps noir cristallin ainsi obtenu m'a fourni à l'analyse :

Cl	6,58
Hg	88,06

ce qui correspond encore à la formule $4HgO, HgCl$. Avec la potasse, ce corps donne de l'oxyde jaune. C'est là le seul produit que j'aie préparé au moyen de l'oxyde et du chlorure. Il ne semble pas avoir été décrit par Roucher dans son étude très détaillée des composés qui se forment en faisant réagir HgO sur une solution de HgCl. Tous les composés de la formule $4HgO, HgCl$ sont très peu altérés par l'eau froide.

La chaleur de formation de ces divers oxychlorures va, comme on le voit, en croissant de $+1^{Cal}$ environ à mesure que la basicité du corps augmente de $1^{éq}$ de HgO, et cela que le corps ait été préparé par voie sèche ou par voie humide.

Les oxychlorures de plomb, j'en ai fait plus haut la remarque, présentent ce même accroissement de $+1^{Cal}$ environ à mesure que la basicité augmente de $1^{éq}$ de PbO.

Ces derniers composés ont une chaleur de formation un peu plus grande que celle des composés correspondants du mercure.

B. *Oxybromures.* — Il existe peu de détails sur la préparation de ces oxybromures. Je n'ai pas réussi à préparer le composé $3HgO, HgBr$ indiqué par Lœwig et Rammelsberg; j'ai toujours obtenu un corps plus basique.

α. Je vais d'abord donner la chaleur de formation des oxybromures que j'ai obtenus en tube scellé en chauffant avec $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$, $\frac{4}{10}$ d'équivalent d'oxyde rouge $\frac{1}{10}$ d'équivalent de bromure de mercure (un peu plus en réalité, soit $19^{gr},8$ au lieu de 18^{gr}, en raison de la sublimation partielle de ce corps à la partie supérieure du tube). Les corps ainsi obtenus ont une apparence homogène : ils sont gris de fer, cristallins, et donnent avec la potasse de

l'oxyde jaune. Leur composition a été vérifiée par l'analyse.

J'ai dissous ces composés dans l'acide bromhydrique en excès, le bromure de mercure étant trop peu soluble dans l'eau seule à la température ordinaire. Voici les nombres :

1° HgO, HgBr + 5HBr dissous
$= 2(\mathrm{HgBr, HBr})$ dissous + HO dégage à 9°. . $+17^{\mathrm{Cal}},74$

Or on a

HgO solide + 3HBr dissous
= HgBr, 2HBr dissous + HO dégage . . . . $+17^{\mathrm{Cal}},6$
HgBr solide + 2HBr dissous
= HgBr, 2HBr dissous dégage . . . . $+1^{\mathrm{Cal}},8$

On en conclut

HgO + HgBr dégage . . . . $+1^{\mathrm{Cal}},66$

2° 2HgO, HgBr + 8HBr dissous
= 3(HgBr.2HBr) dissous + 2HO dégage . . $+34^{\mathrm{Cal}},8$

d'où

2HgO + HgBr dégage . . . . $+2^{\mathrm{Cal}},20$

3° 3HgO, HgBr + 11HBr dissous
= 4(HgBr.2HBr) dissous + 3HO dégage . . $+51^{\mathrm{Cal}},44$

d'où

3HgO + HgBr dégage . . . . $+3^{\mathrm{Cal}},16$

4° 4HgO, HgBr + 14HBr dissous
= 5(HgBr, 2HBr) dissous + 4HO dégage . . $+68^{\mathrm{Cal}},3$

d'où

4HgO + HgBr dégage . . . . $+3^{\mathrm{Cal}},9$

β. J'ai préparé, par voie humide, un oxybromure en versant goutte à goutte du carbonate de soude dans une solution de bromure de mercure bouillante et en grand excès.

Il se fait un précipité brun qui, recueilli, lavé et séché à 100°, constitue une poudre fine assez légère, donnant avec la potasse de l'oxyde jaune et qui répond à la formule 4HgO, HgBr :

	Trouvé.	Calculé.
Br.............	13,17	13,07
Hg.............	81,50	81,69

Sa chaleur de formation a été trouvée la même que celle du corps de même formule obtenu par la voie sèche.

Les chaleurs de formation des oxybromures de mercure sont un peu inférieures à celles des composés correspondants du plomb et inférieures également à celles des oxychlorures de mercure de même formule, sauf pour le premier terme de chaque série HgO,HgCl et HgO,HgBr, dont les chaleurs sont égales.

γ. J'ai encore obtenu le composé 4HgO,HgBr, soit en versant à froid un excès de carbonate de soude dans du bromure de mercure dissous, soit en chauffant poids égaux (50^{gr} de chacun) d'oxyde rouge et de bromure dans 1^{lit} d'eau au voisinage de l'ébullition pendant douze heures. On voit l'oxyde brunir peu à peu; il a finalement un aspect cristallin. Ces deux composés, lavés à l'eau froide et séchés à l'étuve, donnent, avec la potasse, de l'oxyde jaune.

	Trouvé.
Br..............	13,20
Hg..............	81,76 81,51

En versant à l'ébullition du carbonate de soude en excès dans du bromure de mercure dissous, on obtient un oxybromure qui me paraît être encore plus basique que les précédents.

Je terminerai en rapportant une expérience négative que m'a donnée l'argent.

J'ai cherché, en effet, si, dans le calorimètre, on pourrait produire un oxychlorure d'argent en précipitant $2^{éq}$ de nitrate d'argent dissous par un mélange de $1^{éq}$ de chlorure de potassium dissous et $1^{éq}$ de potasse dissoute. L'ex-

périence m'a démontré que, dans ces conditions, une combinaison, telle que AgO, AgCl, n'avait pas lieu. On en jugera par les nombres suivants, obtenus vers 8° :

$2AgAzO^6$ diss. + KCl diss. + KO diss.
= $2AzO^6K$ diss. + AgO préc. + AgCl préc. dégage +25^Cal^,42

Or, à la même température,

$AgAzO^6$ dissous + KO dissous
= AzO^6K dissous + AgO précipité dégage..... + 9^Cal^,1
$AgAzO^6$ dissous + KCl dissous
= AzO^6K dissous + AgCl précipité dégage.... +16^Cal^,42

La somme de ces deux derniers nombres, soit +25^Cal^,52, est presque égale à +25^Cal^,42 ; il ne semble donc pas qu'il se soit formé ainsi de combinaison de l'oxyde avec le chlorure.

RÉSUMÉ.

Voici, en résumé, le Tableau de la chaleur de formation des principales combinaisons que j'ai étudiées :

Oxychlorures et oxybromures.

	Cal
CaCl sol. + 3CaO sol. + 16HO liq. dégage..	+46,00
BaCl sol. + BaO sol. + 5HO liq.........	+19,39
SrCl sol. + SrO sol. + 9HO liq.........	+24,44
MgCl sol. + MgO hydr. + 16HO liq........	+20,7
ZnCl sol. + 4ZnO sol. + 11HO liq.........	+ 3,2
ZnCl sol. + 3ZnO sol. + 5HO liq..	+ 2,6
ZnCl sol. + 5ZnO sol. + 8HO liq..........	+ 2,5
ZnCl sol. + 8ZnO sol. + 10HO liq........	+ 1,4
ZnBr sol. + 4ZnO sol. + 13HO liq.........	+ 1,7
ZnBr sol. + 6ZnO sol. + 35HO liq..	+ 3,1
PbCl sol. + PbO sol.....................	+ 3,26
PbCl sol. + 2PbO sol...........	+ 4,62
PbCl sol. + 3PbO sol	+ 5,30
PbBr sol. + PbO sol.....................	+ 2,0
PbBr sol. + 2PbO sol...................	+ 3,03
PbBr sol. + 3PbO sol.......	+ 4,20

	Cal	
Cl sol. + HgO sol.............	+ 1,65	(obtenu par voie sèche).
Cl sol. + 2HgO sol...........	+ 3,15	(obtenu par voie humide).
	+ 3,05	(obtenu par voie sèche).
Cl sol. + 3HgO sol...........	+ 3,95	(obtenu par voie sèche).
Cl sol. + 4HgO sol...........	+ 4,93	(obtenu par voie humide).
	+ 4,7	(obtenu par voie sèche).
Br sol. + HgO sol.............	+ 1,66	(obtenu par voie sèche).
Br sol. + 2HgO..............	+ 2,20	»
Br sol. + 3HgO..............	+ 3,16	»
Br sol. + 4HgO...............	— 3,9	(obtenu par voie sèche et voie humide).

Chlorures et bromures ammoniacaux.

	Cal
5AzH³ gaz + 2ZnCl sol. + 2HO liq......	+74,67
4ZnCl sol. + 4AzH³ gaz. + HO liq......	+88,5
3ZnCl sol. + 3AzH⁴Cl sol. + HO liq.......	+ 8,39
3ZnBr sol. + 3AzH³ gaz. + HO liq......	+66,05
3ZnBr sol. + 4AzH³ gaz. + 2HO liq......	+77,05
2ZnBr sol. + 5AzH³ gaz..................	+82,24
ZnBr sol. + AzH⁴Br sol. + HO liq.......	+ 2,93

Les données thermiques que je viens de résumer, indépendamment de leur valeur propre comme déterminations expérimentales numériques, offrent des applications nombreuses à l'étude des réactions salines, spécialement dans le cas où celles-ci donnent lieu à des formations de sels basiques, ce qui se présente particulièrement avec les sels métalliques.

Je prendrai comme exemple une étude très complète de M. Ditte ([1]) se rapportant à l'action de l'oxyde de plomb sur l'iodure de potassium et la réaction inverse de la potasse sur l'iodure de plomb. Le savant que je viens de citer a trouvé que l'hydrate de protoxyde de plomb était attaqué par une solution d'iodure de potassium : avec un excès de

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIV, p. 231; 1881.

ce dernier corps, l'oxyde était transformé en une substance blanche, faiblement jaune, capable de cristalliser au bout de plusieurs jours au sein de la solution dans laquelle elle avait pris naissance. Le corps ainsi obtenu répond à la formule

$$2(PbI, PbO)HO.$$

M. Ditte ajoute que les chaleurs de formation montrent la nécessité de cette réaction, car

$$\underbrace{PbHO^2 \text{ solide}}_{26^{Cal},7} + \underbrace{KI \text{ dissous}}_{74^{Cal},7} = \underbrace{KHO^2 \text{ dissous}}_{82^{Cal},3} + \underbrace{PbI \text{ solide.}}_{21^{Cal}}$$

Le second membre l'emporte sur le premier de $+1^{Cal},9$; il faut de plus lui ajouter la chaleur de formation de l'oxyiodure, laquelle n'était pas connue de M. Ditte. Or, j'ai trouvé pour la chaleur de formation du corps PbI, PbO, à partir de l'iodure et de l'oxyde, le nombre $+1^{Cal},6$.

Cet oxyiodure prenant naissance par suite de la présence d'un excès d'oxyde de plomb, sa chaleur de formation s'ajoute à la valeur $+1^{Cal},9$, ce qui porte la différence thermique précédente à $+3^{Cal},5$. La formation du sel basique concourt donc aussi à déterminer le phénomène.

M. Ditte a également étudié la réaction inverse. De l'iodure de plomb étant introduit dans une liqueur alcaline perd sa couleur et se transforme en une substance cristallisée : c'est ce même oxyiodure que je viens de rappeler.

Cette décomposition a lieu suivant la réaction

$$\underbrace{KHO^2 \text{ diss.}}_{82^{Cal},3} + \underbrace{2PbI \text{ sol.}}_{42^{Cal}} = \underbrace{KI \text{ diss.}}_{74^{Cal},7} + \underbrace{PbHO^2 \text{ sol.}}_{26^{Cal},7} + \underbrace{PbI \text{ sol.}}_{21^{Cal}}$$

Le second membre est inférieur au premier de $1^{Cal},9$ et M. Ditte admet que cette valeur doit représenter la chaleur de formation de l'oxyiodure produit. Elle est, en effet, sen-

siblement égale au nombre $+1^{Cal},6$ que j'ai obtenu. Cette valeur rend possible l'existence des corps écrits dans le second membre de l'équation qui précède.

Il est évident que des réactions analogues, produites dans un grand nombre de circonstances, peuvent être interprétées à l'aide des nombres consignés dans mon travail.

CHALEUR DE FORMATION DES ALCOOLATES;

PAR M. DE FORCRAND.

Un certain nombre d'oxydes métalliques s'unissent aux alcools avec élimination d'eau pour former des alcoolates.

Les composés qui prennent naissance dans ces réactions sont comparables aux sels formés par les acides faibles au point de vue de l'action décomposante de l'eau.

Ainsi M. Berthelot a montré ([1]) que le mélange des dissolutions d'alcool et de soude ne dégage plus de chaleur à partir de $160 H^2O^2$ environ; avec les alcools polyatomiques, la décomposition par l'eau est moins complète, quoique manifeste; il en est de même des phénols. J'ai cherché, dans les expériences qui suivent, à préciser ce caractère, en déterminant la chaleur de formation des deux alcoolates éthyliques les mieux connus, l'éthylate de soude et l'éthylate de baryte.

I. — *Alcoolate de soude.*

On prépare ce corps, soit en dissolvant le sodium dans l'alcool absolu, soit en dissolvant la soude caustique solide dans l'alcool. Cette dernière méthode, qui est habituelle-

([1]) *Mécan. chim.*, t. II, p. 562.

ment employée pour obtenir la *soude alcoolique,* fournit un mélange qui contient à la fois de l'eau, de l'alcool et des hydrates et des alcoolates de soude plus ou moins dissociés. Le premier procédé permet d'isoler plusieurs combinaisons définies.

On a remarqué depuis longtemps que, lorsqu'on dissout $1^{éq}$ de sodium dans $1^{éq}$ d'alcool (soit 1 partie de métal dans 2 parties d'alcool), le dégagement d'hydrogène s'arrête bien avant que tout le sodium ait disparu. D'après Geuther et Scheitz (1), avec $1^{éq}$ de sodium pour $5^{éq}$ d'alcool, on obtient une dissolution complète en laissant la liqueur s'échauffer; avec $4^{éq}$ d'alcool, il faut aider la réaction par la chaleur; avec $3^{éq}$, il reste toujours un résidu de sodium non attaqué, même à chaud. Par refroidissement, on obtient de belles aiguilles blanches auxquelles ces savants ont attribué la formule $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$.

Wanklyn (2) a préparé un autre composé

$$C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$$

amorphe, en chauffant à 100° le liquide obtenu par la dissolution du sodium dans l'alcool absolu. Enfin, en distillant ces alcoolates à 200° dans un courant d'hydrogène sec, on obtiendrait le composé $C^4H^5NaO^2$.

J'ai préparé ces trois combinaisons de la manière suivante :

L'alcoolate $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$, en aiguilles incolores, transparentes, en distillant dans le vide le produit de l'action du sodium sur un excès d'alcool absolu, à la température ordinaire (+20°).

L'alcoolate $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$, par le même procédé, mais en chauffant la cornue à 70°.

L'alcoolate $C^4H^5NaO^2$, en chauffant les composés précédents à 200° dans un courant d'hydrogène sec.

---

(1) *Chem. Central,* 1868, p. 847.

(2) *Ann. Chem. Pharm.,* t. CL, p. 200.

On doit, dans chacune de ces préparations, prolonger l'expérience pendant plusieurs heures et ne l'arrêter que lorsqu'on cesse d'apercevoir la condensation de l'alcool dans le col de la cornue.

On a employé dans ces réactions et dans celles qui suivent de l'alcool absolu obtenu, comme le recommande M. Berthelot, par la distillation d'une dissolution alcoolique d'alcoolate de baryte. On vérifiait fréquemment qu'il était anhydre.

Ces trois alcoolates sont très altérables par l'oxygène de l'air qui les colore en brun, et par l'humidité. Cependant, en opérant dans des flacons remplis d'azote, on peut les obtenir incolores; mais ils contiennent toujours une petite quantité d'hydrate (de $\frac{1}{13}$ à $\frac{1}{14}$ d'équivalent), provenant d'une décomposition partielle par la vapeur d'eau qu'il est impossible d'éliminer absolument. On a tenu compte de cette impureté dans le calcul des expériences.

Analyses.

$C^4H^5NaO^2$.

		Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2$.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2 + \frac{1}{14}NaHO^2$.
aO.	A l'état de sulfate........	46,89	45,59	46,88
	Par titrage alcalimétrique.	47,08		
H^6O^2	....	67,4	67,65	65,06

$C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$.

		Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2 + 2C^4H^6O^2$.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2 + \frac{1}{14}NaHO^2$.
O.	Sulfate..................	20,22	19,38	20,40
	Alcalimétrie.............	20,67		
H^6O^2	....	83,6	86,25	84,74

$C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2 + 3C^4H^6O^2$.	Calculé pour $C^4H^5NaO^2,3C^4H + \frac{1}{13}NaHO^2$.
NaO (alcalimétrie).............	15,89 15,93	15,05	15,98
$C^4H^6O^2$......................	88,00	89,32	88,01

L'alcool a été dosé dans ces composés en distillant un poids connu (de 5^{gr} à 10^{gr}) d'alcoolate en présence d'une grande quantité d'eau et recevant l'alcool dans de l'eau froide; on prenait ensuite le titre alcoolique du liquide distillé.

La dissolution dans l'eau de ces trois composés a donné à $+20°$:

$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ Aq...	$+13^{Cal},47$ (2 expériences).
$C^4H^5NaO^2,2C^4H^6O^2$ sol.	+ Aq...	$+10^{Cal},41$ et $+10^{Cal},51$, moy. $+10^{Cal}$
$C^4H^5NaO^2,3C^4H^6O^2$ sol.	+ Aq...	$+12^{Cal},38$ et $+12^{Cal},29$, moy. $+12^{Cal}$

On déduit du premier nombre la chaleur de formation de l'alcoolate $C^4H^5NaO^2$, au moyen des cycles suivants :

$C^4H^6O^2$ liq.	+ NaO sol.	= $C^4H^5NaO^2$ sol..	+ HO sol.	$= x$
$C^4H^5NaO^2$ sol.	+ Aq	= dissolution.....		$+13^{Cal},47$
HO sol.	= HO liq.	= »		$-0^{Cal},72$
$C^4H^6O^2$ liq.	+ Aq	= »		$+2^{Cal},50$
NaO sol.	+ Aq	= »		$+27^{Cal},60$

d'où

$$x = +17^{Cal},35;$$

de même,

$C^4H^4O^6$ liq. + $NaHO^2$ sol.
= $C^4H^5NaO^2$ sol. + H^2O^2 sol.............. $+0^{Cal},25$

On remarque que le nombre $+17^{Cal},35$ est presque égal à $+17^{Cal},10$ qui représente la réaction

$$H^2O^2 \text{ sol.} + NaO \text{ sol.} = NaHO^2 \text{ sol.} + HO \text{ sol.},$$

d'après M. Békétoff.

Ce rapprochement tend à assimiler, au point de vue de l'énergie développée pendant la combinaison, l'eau et l'alcool, les hydrates et les alcoolates.

De même, la chaleur dégagée à partir de $NaHO^2$ sol. (+ 0,25) est à peu près nulle. Ce fait paraît en contradiction avec l'existence d'un dégagement de chaleur par le mélange des dissolutions concentrées d'alcool et de soude. Il s'explique cependant par la formation des alcoolates polyalcooliques. En effet, on déduit encore des nombres précédents :

$C^4H^5NaO^2$ sol. + $2C^4H^6O^2$ liq.
= $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol.................. $+8^{Cal},06$
$C^4H^5NaO^2$ sol. + $3C^4H^6O^2$ liq.
= $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol.................. $+8^{Cal},64$
$C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol. + $C^4H^6O^2$ liq.
= $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol.................. $+0^{Cal},58$

Pour les réactions inverses, on trouve de même

$C^4H^5NaO^2$ sol. + H^2O^2 liq.
= $C^4H^6O^2$ liq. + $NaHO^2$ sol................ $+1^{Cal},19$
$C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol. + H^2O^2 liq.
= $3C^4H^6O^2$ liq. + $NaHO^2$ sol............... $-6^{Cal},82$
$C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol. + H^2O^2 liq.
= $4C^4H^6O^2$ liq. + $NaHO^2$ sol............... $-7^{Cal},44$

Le premier nombre étant positif explique l'action de l'eau sur l'alcoolate $C^4H^5NaO^2$, mais il semble, les deux autres étant négatifs, que cette action devrait être nulle sur les alcoolates polyalcooliques, et par suite sur les dissolutions alcooliques de ces composés. En réalité, tout dépend des quantités d'eau qui entrent en réaction, car en présence d'un excès d'eau il faut tenir compte de la dissolution de l'hydrate de soude et de l'alcool éliminés, phénomènes qui dégagent

$$+9^{Cal},78 + 7^{Cal},5 = +17^{Cal},28$$

ou

$$+9^{Cal},78 + 10^{Cal},00 = +19^{Cal},78,$$

nombre plus grand que $-6^{Cal},82$ et $-7^{Cal},44$.

En outre, dans le cas des dissolutions alcooliques, et peut-être aussi lorsque les alcoolates polyalcooliques sont solides, ces corps sont dissociés, de sorte qu'il existe toujours un peu d'alcoolate $C^4H^5NaO^2$ libre, sur lequel la réaction exothermique (+1,19) peut se produire avec formation d'hydrate de soude. Cet hydrate restant dissous, en présence de l'alcool en excès et des alcoolates dissociés, donne lieu à des équilibres complexes. Ce sont ces phénomènes qui se produisent lorsqu'on dissout de l'hydrate de soude $NaHO^2$ dans de l'alcool (préparation de la soude alcoolique); ils permettent d'expliquer la présence simultanée, dans de pareilles dissolutions, de l'hydrate de soude et de l'alcoolate.

Enfin, on déduit encore des nombres précédents :

$C^4H^6O^2$ liq. + Na sol.
  = $C^4H^5NaO^2$ sol. + H gaz................ $+32^{Cal},13$

et, en prenant $3^{éq}$ ou $4^{éq}$ d'alcool,

$3C^4H^6O^2$ liq. + Na sol.
  = $C^4H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol. + H gaz....... $+40^{Cal},19$
$4C^4H^6O^2$ liq. + Na sol.
  = $C^4H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol. + H gaz....... $+40^{Cal},77$

ce qui explique l'avantage que l'on trouve à faire agir directement le sodium sur l'alcool absolu.

Le nombre $+32^{Cal},13$ est très voisin de $+33^{Cal},3$, qui correspond à

$$\text{Na sol.} + H^2O^2 \text{ liq.} = NaHO^2 \text{ sol.} + \text{H gaz.}$$

Pour contrôler les faits qui précèdent et préciser leur signification, j'ai déterminé la chaleur de dissolution du sodium et de l'alcoolate de soude dans l'alcool.

1° *Chaleur de dissolution du sodium dans l'alcool.* — Une fiole de verre mince de 150^{cc} de capacité contient un poids connu d'abord absolu; elle communique avec un serpentin de verre qui permet de refroidir les gaz et de les

conduire au dehors. Le sodium est suspendu à l'intérieur de la fiole au-dessus du liquide, par une tige de verre que l'on peut abaisser au début de l'expérience. Tout l'appareil peut être plongé dans un calorimètre de 1^lit, contenant 500^gr d'eau; il pèse vide 66^gr, soit en eau 13^gr, 2. Les gaz dégagés sont recueillis sur le mercure et mesurés.

Dans chaque expérience, on appréciait la quantité de sodium dissous par trois procédés : une pesée directe du métal, le titrage alcalimétrique de la liqueur finale et la mesure du volume (corrigé) des gaz dégagés. On a trouvé constamment les mêmes poids à $\frac{1}{200}$ près.

En employant 1^éq de sodium et 7^éq d'alcool, la réaction est trop lente à +20° pour se prêter à des mesures. Avec moins de 7^éq d'alcool, la dissolution est incomplète; la liqueur obtenue contient environ 1^éq de métal pour 7^éq d'alcool, soit 1^éq d'alcoolate 6^éq d'alcool. Avec un plus grand excès, j'ai obtenu :

			Moyennes.
	Cal	Cal	Cal
Na sol. + 11 $C^4H^6O^2$ liq.....	+42,69	+42,68	+42,69
» + 21 »	+44,46	+44,28	+44,37
» + 41 »	+44,93	+44,45	+44,69
» + 61 »	+44,92	+44,43	+44,68

Le nombre +44,68 est très voisin de +43,08, qui correspond à

Na sol. + Aq = NaO dissoute + H gaz.

On retrouve donc constamment l'analogie signalée plus haut entre l'hydrate et l'alcoolate.

On peut aussi conclure de ces nombres la chaleur de dissolution des alcoolates de soude dans un grand excès d'alcool.

	Cal
H^5NaO^2 sol. + $nC^4H^6O^2$ liq...............	+44,69 − 32,13 = +12,56
$H^5NaO^2, 2C^4H^6O^2$ sol. + $nC^4H^6O^2$ liq......	+44,69 − 40,19 = + 4,50
$H^5NaO^2, 3C^4H^6O^2$ sol. + $nC^4H^6O^2$ liq......	+44,69 − 40,17 = + 3,92

2° *Chaleur de dissolution de l'alcoolate de soude dans l'alcool.* — Ces déterminations ont été faites indirectement en dissolvant successivement dans l'eau des dissolutions alcooliques d'alcoolates de soude de composition connue.

Ainsi une liqueur contenant $1^{éq}$ d'alcoolate de soude pour $5^{éq}$ d'alcool a donné, en se dissolvant dans l'eau à $+20°$,

$$+17^{Cal},70 \quad \text{et} \quad +17^{Cal},44; \quad \text{moyenne}, +17^{Cal},57$$

pour $1^{éq}$ d'alcoolate, d'où l'on déduit

$C^4H^5NaO^2$ sol. + $5^{éq}C^4H^6O^2$ liq....	$+x$
Cette dissolution + Aq............	$+17^{Cal},57$
$C^4H^5NaO^2$ sol. + Aq..............	$+13^{Cal},47$
$5^{éq}C^4H^6O^2$ + Aq..................	$+12^{Cal},50$ (¹)

d'où

$$x = +8^{Cal},40.$$

J'ai trouvé de la même manière

			Cal
$C^4H^5NaO^2$ sol. +	$7^{éq}C^4H^6O^2$ liq.	....	+ 9,26
»	+12 »	....	+ 9,58
»	+18,05 »	....	+10,61
»	+80 »	....	+12,25

Ce dernier nombre, $+12^{Cal},25$, concorde sensiblement avec $+12^{Cal},56$, trouvé plus haut par une autre méthode.

II. — *Alcoolate de baryte.*

L'alcoolate de baryte a été préparé par M. Berthelot (²) en faisant agir la baryte anhydre sur l'alcool absolu.

L'alcoolate formé se dissout à froid dans l'excès d'alcool; il se précipite lorsqu'on chauffe cette dissolution; on le

---

(¹) On a pris pour la chaleur de dissolution de l'alcool le nombre $+2^{Cal},50$; trois expériences faites à $+20°$ ayant donné

$$+2^{Cal},473, \quad +2^{Cal},532, \quad +2^{Cal},502.$$

M. Berthelot donne $+2^{Cal},54$ à $+13°$ (*Mécan. chim.*, t. II, p. 515).

(²) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. XXX, p. 140.

sépare en chassant l'alcool en excès par un courant d'hydrogène absolument sec.

Ce composé se détruit rapidement en présence de l'eau, même à l'air humide, en donnant de l'alcool et de l'hydrate de baryte. Cette réaction est tellement sensible qu'il est presque impossible de l'obtenir exempt d'hydrate, les moindres traces d'humidité, soit dans l'hydrogène, soit sur les parois des vases, suffisant pour provoquer une décomposition partielle.

Analyses.

		Trouvé.			Calculé pour	
	I.	II.	III.	$C^4H^5BaO^2$.	$C^4H^6BaO^2 + \frac{1}{5}BaHO^2$.	$C^4H^5BaO^2 + \frac{1}{10}BaHO^2$.
aO. Pesé à l'état de sulfate..	»	69,91	69,10	67,40	70,29	68,95
aO. Dosé par l'alcalimétrie..	68,60	70,44	69,10	»	»	»
H^6O^2...........	39,30	35,23	»	40,53	35,22	»

Les analyses se rapportent à trois échantillons différents.

On voit que ces produits, sauf le premier dont je n'avais pas une quantité suffisante pour les expériences calorimétriques, contiennent de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'hydrate de baryte.

J'ai pris soin dans ces dosages d'évaluer la baryte à la fois à l'état de sulfate (par calcination en présence d'un excès d'acide sulfurique) et par un titrage alcalimétrique.

Ces deux méthodes se contrôlent l'une l'autre, ce qui est indispensable, la baryte anhydre pouvant contenir des quantités notables de bases alcalines dont l'équivalent est moindre.

J'ai dissous ces composés dans un excès d'eau (1 partie dans 80 parties d'eau) et mesuré la chaleur dégagée en tenant compte de l'effet produit par la dissolution de la petite

quantité d'hydrate qu'ils contiennent ($\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{10}$ de $+5^{Cal},1$).
J'ai obtenu à 19° [1] :

$$+9^{Cal},93 \quad \text{et} \quad +9^{Cal},83; \quad \text{moyenne,} \ +9^{Cal},88.$$

On en déduit :

$C^4H^6O^2$ liq. + BaO sol.
= $C^4H^5BaO^2$ sol. + HO sol .... $+7^{Cal},24$
$C^4H^6O^2$ liq. + $BaHO^2$ sol.
= $C^4H^5BaO^2$ sol. + H^2O^2 sol.............. $-0^{Cal},84$

La réaction analogue avec l'eau donne un nombre assez voisin :

H^2O^2 sol. + BaO sol.
= $BaHO^2$ sol. + HO sol..................... $+8^{Cal},1$

La réaction inverse, rapportée aux corps correspondants pris sous des états comparables, donne

$C^4H^5BaO^2$ sol. + H^2O^2 liq.
= $C^4H^6O^2$ liq. + $BaHO^2$ sol................ $+2^{Cal},28$

Ces nombres suffisent pour expliquer le sens général du phénomène ; à partir de l'alcool et de la baryte anhydre, il y a combinaison exothermique, tandis qu'à partir de la baryte hydratée il y aurait une absorption de chaleur de $-2^{Cal},28$, pour former de l'eau *liquide;* c'est donc le résultat inverse qui doit se produire en présence d'une quantité d'eau convenable, résultat conforme à l'expérience. On comprend par là pourquoi cet alcoolate se détruit au contact de l'eau.

En présence d'un excès d'alcool, il faut aussi tenir

---

(1) M. Destrem (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXVII, p. 8) obtient un mélange à équivalents égaux d'alcoolate et d'hydrate de baryte en chauffant en vase clos $1^{éq}$ de baryte anhydre et $1^{éq}$ d'alcool. J'ai préparé ce produit et l'ai dissous dans l'eau. J'ai obtenu $+15^{Cal},02$. En retranchant de ce nombre $+5^{Cal},1$, dû à la dissolution de l'hydrate, on trouve $+9^{Cal},92$ pour la dissolution de l'alcoolate.

compte de la dissolution de l'alcoolate dans l'alcool et de la formation des alcoolates secondaires dont l'existence paraît probable d'après les analogies avec les alcoolates de soude. En effet, cette dissolution dégage, pour $C^4H^5BaO^2$ et $7C^4H^6O^2$, proportions qui donnent une dissolution presque saturée, $+6^{Cal},25$, et pour un grand excès d'alcool $+10^{Cal},00$, d'après des expériences analogues à celles que j'ai décrites pour l'éthylate de soude. Ainsi la réaction

$C^4H^6O^2$ liq. + BaO sol.
= $C^4H^5BaO^2$ diss. dans $(n-1)C^4H^6O^2$ + HO liq. dégage.... $+16^{Cal},52$

La précipitation de cette dissolution alcoolique d'alcoolate de baryte paraît donc impossible. Il y a là une anomalie apparente semblable à celle que présentait la décomposition par l'eau des dissolutions alcooliques d'alcoolate de soude. Mais ici la discussion peut être plus précise.

Il suffit en effet de tenir compte à la fois de la dissociation des alcoolates polyalcooliques et de l'insolubilité de l'hydrate de baryte dans l'alcool.

En raison de la dissociation des alcoolates secondaires en alcool et alcoolate $C^4H^5BaO^2$, au sein de la liqueur même, dissociation analogue à celle des hydrates salins en dissolution aqueuse [1], il existe toujours quelque dose du composé $C^4H^5BaO^2$; en présence de l'eau, elle se change en hydrate, en vertu de la réaction exothermique signalée plus haut ($+2^{Cal},28$); cet hydrate étant insoluble s'élimine. Par suite, les alcoolates secondaires n'étant plus en équilibre reproduisent un peu d'alcoolate $C^4H^5BaO^2$, lequel se change à son tour en hydrate s'il rencontre la quantité d'eau nécessaire, et se précipite. Le phénomène continue ainsi jusqu'à ce que toute l'eau mise en présence ait été éliminée sous forme d'hydrate de baryte.

(1) *Mécan. chim.*, t. II, p. 161 à 174.

Ce raisonnement est conforme à celui que M. Berthelot a développé [1] pour expliquer les réactions d'un grand nombre de solutions salines. Il montre la différence qui existe entre l'action de l'eau sur les alcoolates de soude et sur les alcoolates de baryte ; dans le premier cas, il se produit des équilibres dans la liqueur, par suite de la coexistence à l'état dissous de l'hydrate et de l'alcoolate, tandis qu'avec l'alcoolate de baryte l'eau est constamment éliminée à l'état d'hydrate insoluble.

Cette dissociation des alcoolates secondaires explique aussi les phénomènes qui se produisent dans la préparation de l'alcoolate de baryte. On comprend que ce corps se précipite lorsqu'on échauffe sa dissolution alcoolique, sans qu'il soit nécessaire d'admettre que sa solubilité diminue, mais par suite de la formation d'une dose croissante d'alcoolate $C^4H^5BaO^2$, aux dépens des alcoolates polyalcooliques, dont la dissociation augmente sous l'influence de l'échauffement. Le même phénomène se produit pour un grand nombre de sels anhydres qu'on obtient en chauffant les dissolutions aqueuses de leurs hydrates ; à un moment donné, la proportion du sel anhydre formé croît plus vite que sa solubilité et le composé se précipite.

Les nombres précédents peuvent être rapprochés de ceux qui ont été déterminés soit pour les phénates alcalins, soit pour les sels des acides forts.

				Cal
$C^4H^6O^2$ liq.	+ BaO sol.	= $C^4H^5BaO^2$ sol.	+ HO sol.....	+ 7,2
$C^4H^6O^2$ liq.	+ $BaHO^2$ sol.	= $C^4H^5BaO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol....	− 0,8
$C^4H^6O^2$ liq.	+ NaO sol.	= $C^4H^5NaO^2$ sol.	+ HO sol.....	+17,3
$C^4H^6O^2$ liq.	+ $NaHO^2$ sol.	= $C^4H^5NaO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol...	+ 0,[illegible]
$C^{12}H^6O^2$ sol.	+ KO sol.	= $C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ HO.........	+38,2
$C^{12}H^6O^2$ sol.	+ KHO^2 sol.	= $C^{12}H^5KO^2$ sol.	+ H^2O^2 sol...	+17,7
SO^4H sol.	+ NaO sol.	= SO^4Na sol.	+ HO sol.....	+51,8
SO^4H sol.	+ $NaHO^2$ sol.	= SO^4Na sol.	+ H^2O^2 sol...	+34,7

Ce Tableau permet de comparer la stabilité relative des

(1) *Mécan. chim.*, t. II, p. 667, 744, 747.

combinaisons métalliques des différents alcools et acides, et de prévoir leur décomposition par l'eau et par les acides, à la condition toutefois de tenir compte des composés secondaires : hydrates, alcoolates polyalcooliques, sels basiques, sels acides, etc., de la solubilité de ces corps et de leur dissociation. La chaleur de formation de ces produits peut, en effet, dans l'état solide, renverser le sens de la réaction et, dans l'état dissous, donner lieu à des équilibres. Cet ordre de phénomène est surtout marqué avec les acides faibles, et, par suite, avec les alcools qui remplissent une fonction analogue.

SUR LA PURIFICATION DU ZINC ARSÉNIFÈRE;

PAR M. L. L'HÔTE.

Le zinc du commerce est toujours impur; il renferme le plus souvent des proportions variables de plomb, de fer, de carbone et d'arsenic. La présence de ce dernier corps n'offre guère d'inconvénients dans les opérations courantes du laboratoire; mais, lorsqu'il s'agit de recherches chimico-légales, la pureté du zinc en arsenic doit être absolue.

Jusqu'ici je n'ai pas encore rencontré du zinc non arsénifère. Pour constater et doser l'arsenic, j'emploie l'appareil de Marsh, tel qu'il est adopté par l'Académie des Sciences. On opère sur 25^{gr} de zinc grenaillé qu'on épuise complètement par de l'acide sulfurique pur au dixième. L'arsenic se dépose près de la portion chauffée du long tube étroit en verre vert. Pour s'assurer que la décomposition de l'hydrogène arsénié est complète, on place à l'extrémité du tube de dégagement un tube de Will contenant du nitrate d'argent neutre au $\frac{1}{20}$.

L'opération dure trois heures environ. Si elle est bien conduite, la solution argentique ne se trouble pas. Pour éviter toute perte d'arsenic, on fait passer au commencement et à la fin de l'opération un courant de gaz hydrogène pur dégagé par un générateur de Deville.

La portion du tube contenant l'anneau est séparée à l'aide d'un trait de lime et portée sur une balance sensible. Le tube, placé dans une petite capsule de porcelaine, est lavé avec quelques gouttes d'acide azotique, puis à l'eau distillée; le tube sec est pesé de nouveau. On s'assure que la solution nitrique contient de l'acide arsénique à l'aide des réactions délicates qui permettent de déceler des traces d'arsenic. Si la quantité d'arsenic est très faible, on effectue plusieurs attaques sur 25gr de zinc.

En opérant ainsi, voici les chiffres trouvés sur un certain nombre d'échantillons, en rapportant à 1kg de zinc :

			Arsenic en milligrammes.
Zinc en feuilles, épaisseur	mm 1,75	Vieille-Montagne	36,0
» » »	0,37	»	30,0
» » »	0,03	»	20,0
» » »	1,72	Harfleur.......	10,5
» » »	2,00	Cie Asturienne..	26,0
Zinc d'art en saumons, Vieille-Montagne, très faible anneau.........................			Non dosable
Zinc d'art en saumons, Silésie, très faible anneau			Non dosable

Pour purifier le zinc, on le chauffe habituellement avec de l'azotate de potasse, puis on le distille. Ce traitement est assez long et fournit un zinc qui s'attaque très difficilement.

On arrive à éliminer rapidement l'arsenic en projetant dans le zinc fondu 1 à $1\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de magnésium anhydre. En agitant, il se dégage de la masse des fumées blanches de chlorure de zinc entraînant l'arsenic.

Le métal projeté dans l'eau froide donne des grenailles complètement exemptes d'arsenic et facilement attaquables par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$.

J'ai vérifié que ce procédé est également applicable à la purification du zinc contenant de l'antimoine. Par le traitement au chlorure de magnésium anhydre, l'antimoine est volatilisé à l'état de chlorure.

L'antimoine existe rarement dans le zinc du commerce; les échantillons que j'ai examinés étaient purs de ce métal.

LETTRE A M. DUMAS;

PAR M. RENÉ GALLES.

La discipline scientifique, comme la discipline militaire, permet, quelquefois, au général en chef, d'accueillir la respectueuse observation d'un simple soldat.

Dans vos charmantes Leçons du Collège de France, M. Bineau vous fait dire, à la page 15 (2e édition, 1878; Gauthier-Villars, *Philosophie chimique*) :

« ..... C'est bien avant Geber que se montre, pour la » première fois, le mot d'*Alchimie*. Dès le IVe siècle, on » voit la Chimie désignée sous ce nom, *dans lequel la* » *particule* al *exprime une perfection*, comme s'il exis- » tait, etc. »

Nous avons très certainement fait le mot *Chimie* du mot arabe *Kimiah*, que je crois lui-même d'origine égyptienne; et, le substantif arabe étant toujours, grammaticalement, accompagné de l'article *al*, qui, dans le système d'écriture de cette langue, fait corps avec le mot auquel il s'applique, on a lu et entendu dire aux Arabes *Alkimiah*.

Ne pensez-vous pas qu'il soit plus que probable que l'on ait dit, pour cette seule cause, *Alchimie,* bien avant de dire Chimie; de même qu'on a dit *Alcoran* (l'*Alcoran*) avant de dire *Coran* (*le Coran*) qui est le vrai mot, parce qu'on a entendu les Arabes dire Alk'ourhan; de même enfin qu'on dira toujours Almanach, Algèbre, Aldébaran?

Ce serait donc à la fois, et au point de vue de la science, et à celui de la linguistique, avec une haute raison que vous auriez dit, deux pages plus loin :

« La Chimie nous est donc arrivée par le moyen des Croisés, et *sous sa forme alchimique, telle que les Arabes la leur avaient apprise.* »

Les éditions de vos œuvres, magistrales toujours, s'épuisent vite; peut-être aimerez-vous à faire disparaître cette légère moucheture d'encre.

Tel est le seul but de cette Note, émanant d'un vieillard inconnu, n'ayant plus le temps de cesser de l'être, mais aimant la Science comme la plus belle des prières, et les savants comme ses admirables prêtres.

Recevez, Monsieur, l'assurance de mon profond respect.

René Galles.

Le nom de la Chimie, *Chymeia*, est antérieur aux Arabes, car il se trouve dans les auteurs grecs des IVe et Ve siècles; le nom de *chimiste* figure aussi dans les chroniqueurs byzantins. La syllabe *al* a été ajoutée plus tard par les Arabes : c'est l'article, comme le dit avec raison M. Galles. Quant à l'étymologie du mot, la plupart la rattachent au grec *cheuo*, couler; d'où vient *chyme;* mais les égyptologues, Champollion et M. Maspero, par exemple, la dérivent du nom même de l'Égypte, *Cham* ou *Chem.*

M. B.

ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES SUR LA MATIÈRE RADIANTE. NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE SPECTRALE;

PAR M. WILLIAM CROOKES.

Traduit de l'anglais par M. ALPH. COMBES.

INTRODUCTION.

1. Au mois de mars 1881, j'ai présenté à la Société royale un premier Mémoire sur quelques résultats obtenus en observant la décharge moléculaire dans le vide. Quand l'étincelle d'une bonne machine d'induction traverse un tube, muni à chacune de ses extrémités d'un pôle d'aluminium, l'aspect change en même temps que la pression diminue.

Pour l'air atmosphérique, si la pression atteint environ 7^{mm}, un étroit espace sombre paraît séparer la partie lumineuse et le pôle d'aluminium relié au pôle négatif de la machine d'induction. Si la pression diminue, l'espace sombre s'augmente, et, sous une tension d'environ $0^{mm},02$ (comprise entre 20 et 30 M) [1], il arrive à remplir presque complètement le tube. Le phénomène lumineux témoignant de la présence d'un résidu gazeux est presque éteint, et la décharge moléculaire commence à produire une phosphorescence sur le verre, partout où elle rencontre une paroi. Il y a de grandes différences dans le degré de vide nécessaire pour rendre phosphorescentes les diverses substances.

Quelques-unes refusent de devenir lumineuses jusqu'à ce que le vide soit si parfait qu'il ne conduit presque plus l'électricité; d'autres, au contraire, commencent à l'être quand la pression varie entre 1 et 5^{mm}.

---

[1] $M = \frac{1}{1000000}$ d'atmosphère.

Généralement la phosphorescence ne commence pas avant que la bande sombre du pôle négatif soit nettement accusée. Ce phénomène atteint son maximum d'intensité sous la pression de 1 M, et les expériences ont été toutes répétées sous cette faible pression.

Sous l'influence de cette décharge, que j'ai appelée *matière radiante,* un grand nombre de substances deviennent phosphorescentes; quelques-unes faiblement, d'autres au contraire d'une manière très intense.

En examinant au spectroscope la lumière émise, j'ai souvent observé un faible spectre continu avec une intensité marquée plus ou moins grande en une partie du spectre. La couleur apparente de la matière phosphorescente dépend de cette émission prépondérante pour une partie du spectre.

Quelquefois, mais plus rarement, le spectre observé est discontinu; ce phénomène est présenté par un assez grand nombre de corps pour que mon attention se soit portée tout entière, depuis quelques années, sur l'intérêt considérable que présente un corps solide dont les molécules vibrent suivant quelques directions seulement et donnent naissance à un spectre formé de raies ou de bandes sur un fond noir.

LA RAIE JAUNE DU SPECTRE.

2. J'avais depuis longtemps remarqué l'apparition dans le spectre d'une bande brillante, couleur jaune-citron; tantôt c'était une raie très fine, tantôt une bande confuse plus large, mais ayant toujours un aspect caractéristique et apparaissant toujours à la même place. C'est pendant l'été 1879 que j'ai aperçu, pour la première fois, ce phénomène, et, depuis ce moment, jusqu'à il y a relativement peu de temps, tous mes efforts pour éclaircir cette question étaient restés vains. Il n'était pas difficile, en partant de certains minéraux et de terres, d'effectuer par des

moyens chimiques une séparation partielle et d'obtenir deux portions, l'une ne donnant pas ou presque pas de raie jaune et l'autre présentant cette bande avec plus d'intensité que le corps primitif. En traitant encore cette seconde portion par des réactifs convenablement choisis, il était possible de concentrer davantage; mais pendant longtemps il me parut impossible d'aller plus loin. J'en arrivai bientôt à la conclusion que le corps à la recherche duquel je m'étais lancé était un métal terreux, mais j'étais dans l'impossibilité de déterminer ses propriétés chimiques. Jamais chimiste n'a eu à lutter contre une substance aussi difficile à saisir, véritable Protée. Dans mon premier Mémoire, je disais, en considérant la possibilité que quelques-uns des corps donnant ces spectres fussent de nouveaux éléments chimiques : « Le chimiste doit se mettre en garde contre une foule de piéges tendus à sa sagacité. » Je veux parler des modifications profondes qu'apportent dans les réactions chimiques d'un grand nombre de corps la présence du fluor, du phosphore, du bore, etc., et de la confusion que l'on peut faire de l'action d'un corps pris en grande quantité avec les propriétés chimiques d'un autre qui y est mélangé en très petites quantités.

3. Jamais feu follet n'a entraîné un imprudent voyageur dans des piéges et des bourbiers aussi inextricables que ceux dans lesquels m'a jeté la poursuite de cette raie fantôme. J'avais commencé avec une grande quantité d'une substance qu'une étude préliminaire m'avait fait considérer comme une source abondante du corps désiré, et je l'avais traitée chimiquement lorsque la raie jaune s'évanouit; il me fut impossible de la retrouver, soit dans un précipité, soit dans une solution.

Dans ces quatre dernières années, j'ai abandonné cinq ou six fois cette recherche comme impossible; l'humiliation seule du chimiste mis en défaut par quelques anomalies m'a chaque fois remis à l'œuvre.

Aussi cette recherche n'a-t-elle été qu'une suite d'insuccès décourageants.

Pour obtenir un spectre d'essai, le corps soumis à l'examen était placé dans un tube et le vide poussé très loin avant que le spectroscope pût donner quelque chose.

Plusieurs heures étaient nécessaires à chaque opération, et les tâtonnements dans toutes les directions, caractère prédominant de cette espèce de recherches, ont encore allongé cette étude.

4. J'ai trouvé que le meilleur procédé consiste à traiter la matière en expérience par l'acide sulfurique concentré, à chasser l'excès d'acide par la chaleur et à porter la température, vers la fin de l'opération, jusqu'au rouge sombre. Le sulfate anhydre ainsi obtenu montre souvent, dans le tube à matière radiante, la bande jaune, alors que le corps primitif ne donnait rien.

EXAMEN DES COMPOSÉS DU CALCIUM.

5. Ma première idée a été que cette raie était due à un composé calcaire. Beaucoup de considérations chimiques tendaient à confirmer cette manière de voir. J'ai montré que la séparation chimique était rendue très difficile par ce fait que très souvent la bande jaune se manifeste à la fois dans les spectres des précipités et des solutions. En négligeant la portion qui donnait la plus petite bande et en séparant tous les éléments présents qui ne donnaient rien ou presque rien, j'ai pu arriver, en général, à concentrer le corps donnant la bande jaune, dans une solution qui, d'après nos connaissances actuelles en analyse chimique, ne doit contenir en quantité notable autre chose que les terres, les terres alcalines et les alcalis. L'ammoniaque, ajoutée à cette solution, donne un précipité (11, 14) et dans le liquide filtré l'acide oxalique produit un précipité d'oxalate insoluble (7, 13).

La bande jaune se trouvait dans les deux précipités, tan-

tôt plus brillante dans l'un, tantôt dans l'autre. On pouvait aussi la trouver, mais plus faiblement, dans le résidu calciné, laissé par l'évaporation à siccité du liquide séparé de l'oxalate.

Il m'est souvent arrivé de ne pas obtenir de précipité avec l'ammoniaque; dans ce cas, l'oxalate précipité donne une raie jaune très brillante; quelquefois le précipité par l'ammoniaque ne donnait que très peu ou pas de raie jaune. J'étais certain en général de la trouver dans l'oxalate et quelquefois très brillante; elle était accompagnée de deux raies vertes brillantes et d'une raie rouge plus faible.

6. A ce moment, le minéral, qui donnait la raie jaune avec le plus d'intensité, était une apatite phosphorescente d'Irlande.

Connaissant la difficulté qu'il y a dans la séparation des dernières traces d'acide phosphorique dans les terres, je m'étais expliqué les faits précédents par la présence de petites quantités de cet acide, donnant naissance au précipité par l'ammoniaque; la majeure partie du corps cherché, n'étant pas précipitée par l'ammoniaque, l'était en même temps que l'oxalate; enfin une petite quantité de cet oxalate en dissolution dans les sels ammoniacaux faisait apparaître la raie jaune dans les alcalis.

Je cherchai à vérifier cette hypothèse par tous les moyens imaginables, mêlant de petites quantités d'acide phosphorique à des sels de chaux et d'autres terres, dans le but de réaliser les conditions que je rencontrais dans les minéraux naturels et d'obtenir ainsi la raie jaune; mais il me fut complètement impossible d'arriver à un précipité donnant cette raie quand je partais de corps qui ne la donnaient pas.

7. Une quantité assez considérable d'oxalate (5) s'était accumulée pendant ce temps et j'entrepris de la purifier. Cet oxalate calciné fut dissous dans l'acide chlorhydrique

étendu, et rendu faiblement alcalin par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. Le liquide était vaporisé jusqu'à un petit volume, maintenu alcalin et abandonné dans un endroit chaud; il se formait alors un léger précipité floconneux. Séparée par filtration, la solution était encore concentrée. La solution concentrée limpide ne devait plus contenir autre chose que du baryum, du calcium et du strontium, avec des traces d'éléments des groupes précédents qui peuvent être solubles dans les précipitants employés ou dans les sels ammoniacaux présents.

Nous savons que le mot *insoluble* appliqué à un précipité n'est pas un terme absolu. Dans une analyse minutieuse, on doit faire la part, non seulement d'une légère solubilité des précipités dans les liquides présents, mais encore du pouvoir que possèdent un grand nombre de précipités d'entraîner avec eux, de leur solution, des traces de sels métalliques solubles.

De plus, il était possible que la raie jaune fût due à la présence d'un élément non encore reconnu.

Les procédés ordinaires d'analyse ne me permettaient cependant de reconnaître la présence que du calcium et du strontium.

8. La solution ammoniacale concentrée était additionnée d'un excès de sulfate d'ammoniaque bouillant, et le tout abandonné pendant vingt-quatre heures; le précipité était séparé et lavé avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque.

Il était formé de sulfate de strontiane. En le portant dans le tube à matière radiante, la raie jaune apparaissait franchement; elle était cependant beaucoup plus faible que dans le précipité d'oxalate.

Le liquide filtré était fortement étendu, chauffé, précipité par une solution d'oxalate d'ammoniaque; abandonné pendant quelque temps : il laissait déposer un précipité blanc abondant d'oxalate de chaux. Celui-ci était filtré et

lavé, porté dans le tube radiant après calcination et traitement à l'acide sulfurique : il donnait la raie jaune avec une intensité beaucoup plus considérable que l'oxalate primitif.

9. Beaucoup de considérations chimiques me conduisaient donc à penser que le calcium était le corps qui produit cette raie jaune, et les faits tirés de la purification de l'oxalate confirmaient cette manière de voir.

Tous les essais analytiques auxquels je l'ai soumis ont décelé la chaux, et je n'ai rien obtenu sans chaux. Tous les sels préparés possédaient les propriétés physiques et chimiques des sels de chaux. Le spectre de la flamme montre les raies du calcium avec une pureté et un éclat extraordinaires. Enfin le poids atomique, pris avec le plus grand soin, est le même que celui du calcium, 39,9, au lieu de 40.

10. J'ai alors cherché à trouver la raie jaune dans d'autres composés du calcium. Le traitement préliminaire était très simple. Le minéral finement pulvérisé était traité à chaud, si cela était nécessaire, par l'acide sulfurique concentré et la masse portée ensuite jusqu'au rouge sombre (4). La matière était alors introduite dans le tube radiant et le courant d'induction passait quand le vide avait été amené au degré nécessaire.

Traités de cette manière, un grand nombre de composés naturels du calcium ont montré la raie jaune. Un cristal parfaitement transparent et incolore de spath d'Islande, converti en sulfate, donne une raie brillante ; du phosphate de chaux naturel en donne une moins vive. Un cristal d'aragonite produit au contraire une raie beaucoup plus brillante. Des stalactites de carbonate de chaux de Gibraltar, la calcite, le grenat, le plâtre ordinaire de Paris et beaucoup d'échantillons de ciment ordinaire la montrent aussi.

LA RAIE JAUNE N'EST PAS DUE AU CALCIUM.

11. Il était difficile de trouver des raisons plus concluantes que celles-ci pour confirmer cette idée; d'autre part, on pouvait également conclure que la raie jaune n'est pas un caractère dû au calcium. Le précipité par l'ammoniaque (5) donne quelquefois cette raie jaune, avec beaucoup d'éclat et de pureté. Quoique je n'aie obtenu de ce précipité que de trop petites quantités pour en faire un examen détaillé, il était très aisé de reconnaître qu'il ne contient aucun des acides phosphorique, silicique ou borique, ni fluor ni autres corps pouvant expliquer une précipitation de la chaux. Ce précipité doit donc être une terre, et plus il est soigneusement débarrassé de chaux et autres substances, plus la raie jaune devient brillante et plus les raies vertes et rouges deviennent intenses. Un autre fait inconciliable avec ma première hypothèse est celui-ci : en prenant une substance calcaire qui donnait la raie jaune, je pouvais toujours arriver à un oxalate donnant une raie plus sensible que le corps primitif; mais si je prenais un composé calcaire ne donnant pas cette raie, je ne pouvais, par aucun moyen, amener la chaux ou un précipité quelconque à la présenter.

12. Parmi les minéraux essayés se trouve l'eudialyte, silicate de zircone, fer, calcium et sodium, qui contient environ 10 pour 100 de chaux. La raie jaune n'est produite ni par le corps lui-même, ni par aucun des éléments séparés par l'analyse. Ce minéral et un bloc de blanc ordinaire (craie broyée) ont été, pendant quelque temps, les seules sources de chaux ne donnant pas de raie jaune.

13. La seule explication que je pouvais donner de cette anomalie était que cette raie jaune provient d'un élément précipité avec l'oxalate calcique, mais présent en trop petites quantités pour être décelé par les procédés analytiques ordinaires ; je pensais alors que, en essayant les pré-

cipitations fractionnées, j'arriverais à concentrer le corps inconnu dans une portion. En conséquence, l'oxalate calcique (7, 8, 9), calciné, puis dissous dans l'acide chlorhydrique faible, fut précipité en trois portions par l'oxalate d'ammoniaque ; la première et la troisième portion étaient relativement petites. Séchées toutes les trois et calcinées avec de l'acide sulfurique, je les essayai dans le tube radiant. Les trois portions montraient la raie jaune, mais le premier précipité la donnait nettement plus brillante, le troisième ne la montrait que très faiblement. Ce fait mettait en évidence une différence entre le corps cherché et le calcium.

14. Une portion d'un précipité par l'ammoniaque (11,5) qui donnait très bien la raie jaune, dissoute dans l'acide sulfurique dilué, fut évaporée. J'obtins ainsi des cristaux difficilement solubles dans l'eau chaude, mais cependant sensiblement plus que le sulfate de chaux.

Une grande quantité de l'oxalate calcique (7, 8, 9) fut calcinée avec de l'acide sulfurique jusqu'au rouge sombre et le sulfate résultant fut porté à l'ébullition avec une très petite quantité d'eau, insuffisante pour en dissoudre la centième partie; la masse était jetée sur un filtre, et la petite quantité de liquide limpide qui passait était précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité blanc qui se produisait était alors transformé en sulfate et mis dans le tube radiant. Pour les comparer, une portion du sulfate resté sur le filtre y était aussi portée. Le premier de ces deux sulfates donnait une raie jaune, bien plus brillante que celle du second. J'ai trouvé cependant qu'il était impossible, par des lavages et des ébullitions prolongées, de priver complètement le sulfate calcique de la propriété de donner la raie jaune. On peut cependant arriver à en affaiblir considérablement l'intensité.

EXPÉRIENCES AVEC LE SULFATE DE CHAUX.

15. En admettant que la substance, cause de la raie jaune, fournit un sulfate plus soluble que le sulfate de chaux, il était à prévoir que des lavages répétés à l'eau froide pourraient en séparer une partie que l'on décèlerait plus facilement. Quatre livres à peu près de plâtre de Paris, qui montrait de très faibles traces de la raie jaune, furent broyées avec de l'eau et rapidement jetées sur un grand filtre. Avant que la masse fût solidifiée, on faisait à la partie supérieure un large creux et quelques onces d'eau y étaient jetées. Cette eau passait lentement au travers et était de nouveau jetée dessus ; on répétait cette opération plusieurs fois. La solution aqueuse, évaporée à sec et calcinée avec de l'acide sulfurique, était alors broyée dans un mortier avec de petites quantités d'eau, le liquide bouilli, filtré et précipité, d'abord par l'ammoniaque, puis par l'oxalate d'ammoniaque. Les deux précipités montraient très vivement la raie jaune, bien plus fort que le sulfate de chaux primitif. Les raies vertes et rouges étaient ainsi visibles.

La même masse de plâtre de Paris était lavée, comme tout à l'heure, avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, employé plusieurs fois, et cette solution était traitée, comme l'autre, par évaporation et épuisement par l'eau ; le liquide filtré, précipité par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque. Dans ces deux précipités, la raie jaune, accompagnée de raies vertes et rouges, était beaucoup plus manifeste que dans les précipités de la solution aqueuse.

16. Le corps qui donne la raie jaune est extrêmement répandu.

Des expériences précédentes, on peut conclure que le calcium n'est pas le métal qui cause la raie jaune, mais un autre élément, probablement un métal terreux, présent en très petites quantités, mais accompagnant presque

toujours le calcium. J'ai commencé alors des expériences dans le but de trouver une source plus abondante du corps. Parmi les substances essayées, je noterai comme donnant toutes plus ou moins la raie jaune, quand on les traite, comme il a été dit plus haut (10), les corps suivants : le chlorate de baryte cristallisé, le calcaire ordinaire, le nitrate de strontiane, le carbonate de strontiane naturel, le nitrate d'urane, les sulfates de magnésie et de potasse du commerce, la wagnérite, le zircon, la cérite et l'oxalate de cérium du commerce.

EXAMEN DU ZIRCON.

17. Quelques échantillons de zircon, traités par la méthode ordinaire, parurent devoir fournir un minerai assez abondant du corps cherché. Je l'ai trouvé dans les zircons provenant de la Rivière Verte, de la Caroline du Nord, de Ceylan, d'Espailly (Haute-Loire), de Miask (Oural) et de Brewig; ayant une assez forte quantité de zircon de la Caroline du Nord, j'ai opéré sur eux de la manière suivante :

Les cristaux finement pulvérisés ont été fondus avec du fluorure de sodium ; après fusion, la masse a été pulvérisée, on l'a fait bouillir avec de l'acide sulfurique et on l'a filtrée. La solution fut précipitée par un excès d'ammoniaque, le précipité bien lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution rendue parfaitement neutre. Un peu d'oxychlorure de zirconium se séparait pendant l'évaporation; il était séparé par filtration. J'ajoutais alors un excès d'hyposulfite de sodium, et faisais bouillir le tout jusqu'à ce qu'une portion de la solution filtrée ne précipitât plus par ébullition avec l'hyposulfite de sodium ; le précipité d'hyposulfite de zirconium traité pour en retirer la zircone était complètement exempt du corps.

La solution filtrée du thiosulfate de zirconium était pré-

cipitée par l'ammoniaque et le précipité gélatineux brun était bien lavé. La solution, filtrée et précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, donnait un précipité abondant d'oxalate de chaux qui montrait la raie jaune, mais sans grande intensité.

Le précipité gélatineux brun était alors dissous dans l'acide nitrique, le chlore éliminé par le nitrate d'argent, on faisait bouillir la solution séparée du chlorure argentique avec de l'acide nitrique et un excès d'étain métallique pour séparer l'acide phosphorique. La solution limpide, séparée de l'acide stannique et du phosphate d'étain, additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition pour chasser l'acide nitrique, était saturée par l'acide sulfhydrique pour séparer l'argent et l'étain.

18. La solution séparée des sulfures était alors purgée d'acide sulfhydrique par l'ébullition et additionnée d'acide tartrique et d'un excès d'ammoniaque pour précipiter l'yttria, qui pouvait se trouver dans la solution en même temps que l'oxyde de zirconium β de Forbes. Au bout de quelques heures, il se sépare une petite quantité d'un précipité, qui, séparé par filtration, n'a pas donné dans le tube radiant la raie jaune.

A la solution filtrée était ajouté du sulfure d'ammonium pour précipiter le fer; le précipité noir était séparé et la liqueur filtrée évaporée à sec et calcinée pour détruire la matière organique. Le résidu calciné avec l'acide sulfurique donnait le spectre jaune très brillant; ce résidu paraissait être la terre que Forbes a appelée *oxyde de zirconium* γ [1].

19. Depuis longtemps, les chimistes soupçonnaient que ce que nous appelons *zirconium* pouvait bien être un composé. Swanberg a remarqué que les zircons de diverses provenances n'ont pas le même poids spécifique et que

---

[1] *Pogg. Ann.*, t. 65, p. 317.

l'oxyde ou les oxydes, que l'on obtient par précipitations fractionnées par l'acide oxalique, n'ont pas les mêmes propriétés; que les poids atomiques des métaux, correspondant aux diverses fractions des oxydes, varient entre 17,01 et 27,3; le métal jusqu'à présent appelé *zirconium* a pour poids atomique 22,4. Il considérait l'oxyde de zirconium comme formé de divers oxydes différents, l'oxalate de l'un étant moins soluble que celui de l'autre, et leurs sulfates différant de forme cristalline et de solubilité. Il a proposé le nom de *noria* pour un de ces oxydes, conservant à l'autre le nom de *zirconia*. D'autre part, les recherches de Berlin semblent contredire cela.

20. M'étant souvenu des remarquables modifications apportées dans le spectre de quelques zircons, par la présence d'une très faible trace d'uranium ([1]), j'ai fait de nombreuses expériences sur ce métal, ajouté en très petite quantité aux oxydes de zirconium, calcium, thorium, cérium, etc.; mais je n'ai jamais pu, par ce moyen, faire apparaître la bande jaune. J'ai passé toute une année à l'étude des zircons, plus de 10 livres de ces cristaux ont été employées, et le résultat a été de 300 grains de résidu (18) et à peu près 2 onces d'oxalate contenant surtout du calcium; le premier résidu donnait très bien le spectre jaune. Le procédé que je viens de décrire paraissait donc m'apporter, après qu'une grande quantité de zircon avait été traitée par ces moyens, les matériaux nécessaires à la solution du problème, que depuis quelque temps j'espérais résoudre.

L'oxyde de zirconium extrait de ces zircons donnait quelquefois le spectre jaune, principalement après précipitation à l'état d'oxychlorure. Celui qui était précipité à l'état d'hyposulfite ne le donnait pas. Une portion d'oxyde qui le donnait bien fut soumise à une précipitation frac-

---

([1]) *Chem. News*, t. XIX, p. 121; t. XX, p. 7; t. XXI, p. 73.

tionnée par l'ammoniaque et j'obtins des précipités d'une richesse croissante; la dernière fraction donnait très vivement le spectre jaune.

21. L'oxalate calcique donnait des résultats peu satisfaisants : aussi mon attention s'était surtout portée sur le résidu d'oxyde (18). Il était extrêmement complexe et contenait des oxydes de thorium (qui avait échappé à la précipitation par le bisulfite), de cérium, de lanthane, de didyme, d'yttrium et, probablement, de quelques-uns des métaux très rares récemment découverts.

EXAMEN DE LA CÉRITE.

22. La position de la bande jaune coïncidait exactement avec la bande d'absorption maximum du didyme, de sorte qu'un morceau de verre de didyme ou une petite épaisseur d'une solution de nitrate cachait entièrement la raie jaune. Il était donc naturel de se demander si cette raie n'était pas due au didyme.

La cérite était évidemment le premier minéral à essayer; pulvérisée et portée dans le tube, elle donnait une belle bande jaune. Délayée dans l'acide sulfurique, elle était épuisée par l'eau froide, après que toute action avait cessé. Les oxydes étaient alors précipités par l'oxalate d'ammonium, et le précipité calciné. La poudre couleur chamois qui en résultait, transformée en sulfate et dissoute dans l'eau, était précipitée par une longue digestion sur un excès de sulfate de potasse. Quand on ne pouvait déceler de traces de didyme dans le liquide, on était assuré que tous les métaux de la série du cérium étaient précipités : le liquide était alors filtré.

23. Les sulfates doubles étaient dissous dans l'acide chlorhydrique, et les oxydes précipités à l'état d'oxalates; après calcination et traitement à l'acide sulfurique, les oxydes de cérium, lanthane et didyme mélangés, étaient

portés dans le tube radiant, mais il ne restait qu'une faible trace de la bande jaune.

24. Ce fait montrait l'inexactitude de l'hypothèse sur le didyme (18) et d'autres expériences ont montré que non seulement je ne pouvais trouver la raie jaune dans le composé du didyme pur, mais encore que le spectre du didyme manquait complètement dans des solutions qui donnaient une bande jaune très brillante.

25. Je me suis alors reporté au liquide séparé des sulfates insolubles de la cérite (22). Un excès de potasse ajouté à cette liqueur donnait un précipité floconneux, qui, après avoir été bien lavé, était converti en sulfate et porté dans le tube. Le spectre, d'un éclat extraordinaire, était le plus brillant que j'eusse obtenu jusque-là.

Malheureusement, la quantité était trop petite pour la soumettre à une véritable recherche chimique.

EXAMEN DE LA THORITE ET DE L'ORANGITE.

26. Il fallait maintenant faire porter mes expériences sur des minéraux riches en oxydes rares. La thorite, finement pulvérisée et traitée par l'acide sulfurique, était portée dans le tube; elle donnait une bande jaune très brillante, comme le mélange des oxydes obtenus au moyen des zircons avec tant de peine et au bout de tant de temps. L'orangite se comportait de même. Le sulfate de thorium pur préparé par moi-même ne donnait pas le spectre jaune; mais trois échantillons préparés et donnés par des amis le donnaient tous : il ne fallait pas désespérer de trouver dans ces substances un bon minerai du corps si longtemps cherché.

S'il n'était pas du thorium, ce corps pouvait en effet être le wasium hypothétique de Bahr.

La thorite et l'orangite ont été traitées comme il suit :

27. Le minéral porphyrisé fut chauffé pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique concentré; quand

toute la silice fut passée à l'état gélatineux et que toute action eut cessé, la masse fut évaporée à siccité pour rendre la silice insoluble. Le résidu, repris par l'eau acidulée, puis par l'acide chlorhydrique, fut porté à l'ébullition et filtré. La liqueur était alors saturée par l'acide sulfhydrique, abandonnée pendant vingt-quatre heures dans une fiole bouchée, puis filtrée. Le liquide filtré était concentré, neutralisé par l'ammoniaque et mis à bouillir pendant quelque temps avec de l'hyposulfite de soude.

Il se précipitait des oxydes de thorium, d'aluminium, de zirconium et de l'acide titanique; la solution ne contenait plus que les métaux des groupes du cérium et de l'yttrium. Cette solution était concentrée par ébullition, et, quand un nouveau précipité se produisait, il était séparé et ajouté au précédent. On ajoutait au liquide limpide un excès d'oxalate d'ammoniaque, et le tout était abandonné pendant vingt-quatre heures. Le précipité d'oxalate, séparé par filtration, lavé, calciné, fut redissous dans l'acide chlorhydrique et l'excès d'acide chassé. Cette solution était additionnée d'un grand excès de carbonate de baryum fraîchement précipité et soumise pendant vingt-quatre heures à de fréquentes agitations (29). Il devait se précipiter beaucoup de cérium, le fer et l'aluminium qui pouvaient avoir échappé au traitement antérieur. Le liquide, ne contenant plus que du baryum et les métaux des groupes du cérium et de l'yttrium, était séparé du précipité produit par le carbonate de baryte et traité comme nous le verrons plus loin (30).

28. L'hyposulfite précipité, porté dans le tube, ne donnait pas de raie jaune, et il me fut impossible de la trouver dans la thorine pure extraite de ce précipité, non plus que dans l'alumine ou l'oxyde de zirconium, extraits du même précipité. Cela confirmait le résultat que j'avais obtenu en opérant sur les zircons : le corps qui produit la bande jaune n'est pas précipité par l'hyposulfite de sodium.

29. Le précipité par le baryum (27) fut dissous dans l'acide chlorhydrique, la baryte précipitée par l'acide sulfurique, et la solution traitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité calciné, qui représentait 0,223 pour 100 du minéral employé, contenait les métaux de la série du cérium.

Porté dans le tube radiant, il donne la bande jaune très modérément, pas même autant que les minéraux primitifs. Le fer et l'alumine, précipités de la solution séparée des oxalates et essayés, n'ont également montré qu'une trace de la bande jaune.

30. La solution (27), séparée du précipité de baryum, purgée de baryte par l'acide sulfurique, est traitée par l'oxalate d'ammoniaque, et le précipité ainsi obtenu, lavé, calciné, représente 0,125 pour 100 du minéral employé. Porté dans le tube à essai, il donne la raie jaune à peu près aussi bien que les oxydes correspondants du précipité de baryum.

Il était vraiment décourageant, après être parti d'une substance donnant une belle bande jaune et avoir poursuivi ce spectre dans tous les coins, d'arriver à trois petits précipités donnant une bande jaune moins brillante que la matière brute elle-même. Ces expériences prouvent cependant une chose, c'est que la thorine n'est pas le corps cherché, la présence du spectre étant due à un élément présent en petites quantités seulement dans la thorite et l'orangite.

31. Les deux mélanges d'oxydes, le premier provenant du précipité par le baryum (29) et l'autre de la solution séparée du précipité (30), qui montraient très modérément la bande jaune, furent dissous dans l'acide sulfurique, la solution neutralisée aussi exactement que possible par la potasse et abandonnée pendant plusieurs jours avec un excès de sulfate de potasse. La solution qui montrait d'abord le spectre du didyme devenait alors complètement exempte de ce métal.

32. Les sulfates doubles insolubles filtrés sont alors lavés avec une solution saturée froide de sulfate de potasse. Le précipité est mis à bouillir pendant quelque temps avec de l'ammoniaque, puis dissous dans l'acide chlorhydrique et enfin précipité par l'oxalate d'ammoniaque. Il donne à l'essai à peine une trace de la bande jaune (23). L'oxyde complètement purifié est surtout composé d'oxyde de cérium.

33. Le liquide séparé du sulfate double de cérium et de potassium (31) a été mis à bouillir avec de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium. Un précipité blanc floconneux se produit, mais trop peu abondant pour être traité. Porté dans le tube à essai, il donne une raie jaune plus brillante qu'aucun des autres précipités : le traitement a donc réussi à rassembler le corps inconnu (25).

34. Il paraissait possible que l'oxyde tant désiré fût présent en assez grande quantité dans la thorite, mais qu'il eût été entraîné mécaniquement plutôt que chimiquement, dans les nombreuses opérations qu'il avait dû subir avant d'arriver au dernier état. C'est pourquoi une nouvelle quantité de thorite est épuisée par l'acide chlorhydrique, la solution précipitée par le sulfate de potasse en prenant les précautions habituelles pour assurer une précipitation complète.

Il en résulte un volumineux précipité qui contient la thorine et les oxydes de la série de cérium.

35. Précipités et essayés ils ne donnent qu'une faible bande jaune. La solution des sulfates solubles dans le sulfate de potasse est alors précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité calciné avec de l'acide sulfurique et essayé donne le spectre jaune avec le plus grand éclat (25, 33).

CARACTÈRES CHIMIQUES INSÉPARABLES DU CORPS DONNANT LE SPECTRE JAUNE.

36. Un certain nombre de faits se rattachant à la présence du corps cherché, et que j'avais pu observer pendant le

cours de mes tentatives, avait considérablement restreint la liste des éléments parmi lesquels il fallait chercher. Il est de toute évidence que le corps appartient au groupe des métaux terreux, c'est-à-dire l'aluminium, le béryllium, le thorium, le zirconium, le cérium, le lanthane, le didyme et la famille de l'yttrium, en même temps que le titane, le tantale et le niobium.

L'oxyde cherché est insoluble dans un excès de potasse (25), ce qui élimine l'aluminium et le béryllium. Il n'est pas précipité par une ébullition prolongée avec l'hyposulfite de soude (17, 27), ce qui exclut l'aluminium, le thorium et le zirconium. Fondu avec du bisulfate de potasse, le corps est entièrement soluble dans l'eau froide : ce n'est donc ni du tantale, ni du niobium. Évaporé à sec avec de l'acide chlorhydrique et chauffé pendant quelque temps, la masse ne devient pas insoluble (27) : ce caractère élimine le titane et le silicium. Il est facilement soluble dans un excès d'une solution saturée de sulfate potassique (25, 33, 34), caractère qui exclut le thorium, le groupe du cérium, un bon nombre de métaux du groupe de l'yttrium et le zirconium. Le seul groupe dans lequel on doit trouver le corps est la famille de l'yttrium, dont les membres ne sont pas précipités par le sulfate de potasse.

37. D'autre part, le corps cherché ne paraît pas être un des métaux connus. Un résidu très riche fut fondu avec du carbonate de sodium et la masse épuisée par l'eau.

Le résidu insoluble, essayé comme toujours, donnait une belle bande jaune, mais le traitement de la solution aqueuse m'amenait à un autre oxyde donnant également un beau spectre.

Une solution acide du corps a été précipitée par l'ammoniaque et le chlorure d'ammonium ; l'oxyde n'était pas omplètement précipité; après une longue ébullition, il en estait une petite quantité en solution. J'ai vérifié depuis ue la constatation de la présence du corps en solution,

dans ces circonstances, est due à la merveilleuse délicatesse du procédé d'analyse qui étend nos recherches bien au delà des méthodes chimiques.

38. Ayant obtenu la certitude que le spectre jaune n'est pas dû à certains éléments, j'entrepris une série d'expériences directes sur chacun d'eux pris dans le plus grand état de pureté. Je trouvai très fréquemment des traces plus ou moins sensibles de la raie jaune, et j'en arrivai à cette conclusion, parfaitement appuyée par les faits, que la raie jaune est un indice extrêmement sensible de la présence du corps qui la cause. Les propriétés chimiques d'un grand nombre des oxydes rares étant insuffisamment connues, il n'est pas étonnant que des traces de l'un d'eux puissent adhérer à un autre en dépit de mes efforts répétés pour le précipiter.

Avec chaque précipitation fractionnée, la raie jaune diminuait d'intensité, montrant qu'avec de la patience elle finirait par disparaître complètement. Cet essai me parut devoir prendre un temps plus considérable que ne le méritait le peu de lumière qu'il aurait jeté sur la question.

39. Considérant la toute petite quantité de matière phosphorescente que j'avais obtenue jusqu'alors, toutes mes expériences justifiaient cette idée que le corps cherché était non seulement de la classe des métaux terreux, mais encore de la famille de ceux que ne précipite pas le sulfate de potasse : à ce groupe appartient l'yttrium. Comme le nombre de ces métaux a considérablement augmenté dans ces dernières années et que la quantité de matière que j'avais à ma disposition était trop petite pour espérer un examen chimique sérieux, la recherche devait commencer par trouver d'autres substances riches en oxydes rares. D'ailleurs non seulement la plupart des substances que j'avais essayées indiquaient (33, 34, 36) que l'oxyde cherché appartient au groupe de l'yttrium, mais aussi que

cet oxyde a un spectre d'absorption ou bien est toujours accompagné d'un oxyde qui en possède un.

D'autre part, j'avais quelques raisons de penser que l'oxyde cherché ne devait pas donner de bandes d'absorption (24), mais, eu égard à la très petite quantité de substance très impure mise en expérience, ce dernier point n'était pas absolument certain.

LE MÉTAL CHERCHÉ APPARTIENT A LA FAMILLE DE L'YTTRIUM.

40. Les oxydes de l'yttria forment une nombreuse famille. Heureusement pour les chimistes qu'un minéral contenant de grandes quantités de ces oxydes, la samarskite, a été récemment découvert en abondance dans le comté de Mitchell et dans la Caroline du Nord : c'est sur ce minéral que j'ai dès lors porté toute mon attention.

La liste suivante des éléments de la famille de l'yttrium et des familles voisines, que l'on trouve dans la samarskite et les minéraux analogues, peut être considérée comme complète :

Noms.	Spectre d'absorption.	Poids atomique.
Cérium	Non.	47,1
Décipium	Oui.	57,0
Didyme	»	48,5
Didyme β	»	47,0
Erbium	»	55,3
Holmium	»	54,0
Lanthane	Non.	46,0
Mosandrum	»	51,2
Samarium	Oui.	50,0
Scandium	Non.	14,7
Terbium	»	49,5
Thulium	Oui.	56,5
Ytterbium	Non.	57,9
Yttrium	»	29,7
Yttrium α	»	52,2
Yttrium β	Oui.	49,7

41. Quelques-uns de ces éléments ne survivront pas à l'épreuve d'une nouvelle recherche. Ainsi le samarium et l'yttrium β sont probablement identiques; je n'ai pas compris dans cette liste le philippium, que Roscoë a montré n'être qu'un mélange de terbium et d'yttrium; mes résultats (61) confirment les expériences de Roscoë; probablement aussi, quelques-uns des soi-disant éléments énumérés seront reconnus pour des mélanges de corps déjà connus. Mais, devant l'insuffisance avérée de nos connaissances chimiques sur ces métaux, il ne serait pas prudent pour moi d'affirmer qu'un de ces éléments doit sûrement être supprimé. Telle qu'elle est, la liste que je viens de donner renferme tous les éléments considérés comme simples, et probablement plus qu'il n'y en a.

LE CORPS INCONNU N'A PAS DE SPECTRE D'ABSORPTION.

42. Dans la seconde colonne du Tableau précédent les mots « oui » ou « non » indiquent si les solutions des métaux donnent ou ne donnent pas de spectre d'absorption quand on les examine à la lumière transmise. Dès que je pouvais affirmer que le corps inconnu donne ou ne donne pas de spectre d'absorption, je pouvais éliminer toute une classe de substances.

Cela n'était pas difficile à élucider. J'ai dit (22, 24) que le spectroscope est absolument impuissant à trouver le didyme dans certaines solutions de l'oxyde donnant la raie jaune très nettement. Il n'en était pas toujours ainsi. Dans les premiers jours de cette recherche j'obtenais fréquemment des solutions contenant l'oxyde cherché et donnant de nombreuses bandes d'absorption; quand je fus plus au courant des propriétés chimiques de l'oxyde, je pus éliminer un à un tous les corps causant les spectres d'absorption. Les oxydes retirés des zircons (18, 21) m'ont, à cet égard, donné d'excellents résultats.

Après avoir enlevé la petite quantité de didyme qui

restait dans la solution, cette liqueur concentrée et transformée en nitrate ne m'a plus donné qu'une trace d'absorption probablement due à l'erbium. Les oxydes retirés de la cérite (25) donnent une belle raie jaune, mais pas de spectre d'absorption; j'ai toujours pu, en partant d'une quantité suffisante d'un mélange donnant à la fois la raie jaune et un spectre d'absorption, séparer, par des méthodes chimiques, ce mélange en trois portions : la première donnant une belle raie jaune, et dont la solution concentrée ne donne qu'un très faible spectre d'absorption et souvent n'en donne pas du tout; une seconde qui donne une très faible raie jaune et un fort spectre d'absorption ; enfin une portion intermédiaire, à peu près le tiers du tout, qui donne l'une et l'autre. Cette partie pouvait par le même traitement être divisée encore.

43. Étant alors certain que le métal cherché n'est pas un de ceux qui donnent un spectre d'absorption, la liste suivante réunit tous les éléments parmi lesquels on peut le chercher :

Le cérium,
Le lanthane,
Le mosandrum,
Le scandium,
Le terbium,
Le thorium,
L'ytterbium,
L'yttrium,
L'yttrium α,
Le zirconium.

Parmi ceux-ci la réaction du sulfate de potasse a éliminé (36) le cérium, le lanthane, le scandium, le thorium, l'yttrium α et le zirconium : il ne restait donc plus que

Le mosandrum,
Le terbium,
L'ytterbium,
L'yttrium.

41. Quelques-uns de ces éléments ne survivront pas à l'épreuve d'une nouvelle recherche. Ainsi le samarium et l'yttrium β sont probablement identiques; je n'ai pas compris dans cette liste le philippium, que Roscoë a montré n'être qu'un mélange de terbium et d'yttrium; mes résultats (61) confirment les expériences de Roscoë; probablement aussi, quelques-uns des soi-disant éléments énumérés seront reconnus pour des mélanges de corps déjà connus. Mais, devant l'insuffisance avérée de nos connaissances chimiques sur ces métaux, il ne serait pas prudent pour moi d'affirmer qu'un de ces éléments doit sûrement être supprimé. Telle qu'elle est, la liste que je viens de donner renferme tous les éléments considérés comme simples, et probablement plus qu'il n'y en a.

LE CORPS INCONNU N'A PAS DE SPECTRE D'ABSORPTION.

42. Dans la seconde colonne du Tableau précédent les mots « oui » ou « non » indiquent si les solutions des métaux donnent ou ne donnent pas de spectre d'absorption quand on les examine à la lumière transmise. Dès que je pouvais affirmer que le corps inconnu donne ou ne donne pas de spectre d'absorption, je pouvais éliminer toute une classe de substances.

Cela n'était pas difficile à élucider. J'ai dit (22, 24) que le spectroscope est absolument impuissant à trouver le didyme dans certaines solutions de l'oxyde donnant la raie jaune très nettement. Il n'en était pas toujours ainsi. Dans les premiers jours de cette recherche j'obtenais fréquemment des solutions contenant l'oxyde cherché et donnant de nombreuses bandes d'absorption; quand je fus plus au courant des propriétés chimiques de l'oxyde, je pus éliminer un à un tous les corps causant les spectres d'absorption. Les oxydes retirés des zircons (18, 21) m'ont, à cet égard, donné d'excellents résultats.

Après avoir enlevé la petite quantité de didyme qui

restait dans la solution, cette liqueur concentrée et transformée en nitrate ne m'a plus donné qu'une trace d'absorption probablement due à l'erbium. Les oxydes retirés de la cérite (25) donnent une belle raie jaune, mais pas de spectre d'absorption; j'ai toujours pu, en partant d'une quantité suffisante d'un mélange donnant à la fois la raie jaune et un spectre d'absorption, séparer, par des méthodes chimiques, ce mélange en trois portions : la première donnant une belle raie jaune, et dont la solution concentrée ne donne qu'un très faible spectre d'absorption et souvent n'en donne pas du tout; une seconde qui donne une très faible raie jaune et un fort spectre d'absorption ; enfin une portion intermédiaire, à peu près le tiers du tout, qui donne l'une et l'autre. Cette partie pouvait par le même traitement être divisée encore.

43. Étant alors certain que le métal cherché n'est pas un de ceux qui donnent un spectre d'absorption, la liste suivante réunit tous les éléments parmi lesquels on peut le chercher :

Le cérium,
Le lanthane,
Le mosandrum,
Le scandium,
Le terbium,
Le thorium,
L'ytterbium,
L'yttrium,
L'yttrium α,
Le zirconium.

Parmi ceux-ci la réaction du sulfate de potasse a éliminé (36) le cérium, le lanthane, le scandium, le thorium, l'yttrium α et le zirconium : il ne restait donc plus que

Le mosandrum,
Le terbium,
L'ytterbium,
L'yttrium.

44. Certaines réactions chimiques m'ont, pendant fort longtemps, engagé à écarter l'yttrium de cette liste. Dans mon analyse des zircons (18), j'ai vers la fin usé du procédé suivant pour séparer le fer. La solution additionnée d'acide tartrique et d'un excès d'ammoniaque était abandonnée pendant quelque temps. Il se formait un léger précipité qui était séparé par filtration, et c'était la solution ainsi obtenue qui, après séparation du fer par le sulfure d'ammonium, contenait la plus grande quantité de l'oxyde de zirconium. Mais une des méthodes de séparation de l'yttria d'avec les oxydes d'aluminium, de béryllium, de thorium et de zirconium est justement de la précipiter à l'état de tartrate; en présence d'un excès d'ammoniaque, les autres oxydes restent dans la solution.

Fresenius dit : « Ce n'est qu'au bout de quelque temps que la précipitation s'effectue, mais elle est complète. » Le précipité obtenu par l'acide tartrique et l'ammoniaque devait donc contenir tout l'yttrium : *il ne donnait pas de raie jaune dans le tube radiant,* et le résidu, qui ne devait pas contenir d'yttrium, fut pendant longtemps la seule substance dans laquelle je cherchai les propriétés chimiques du corps inconnu.

45. Une autre raison qui, à cette époque, me faisait rejeter l'yttrium est que je l'avais autrefois essayé dans le tube radiant. Dans une Note, lue devant la Société royale en mai 1881, *Sur les spectres discontinus des matières phosphorescentes dans le vide parfait,* je disais : « L'yttria donne une lumière verdâtre dont le spectre est continu (75). » Pour ces raisons, j'avais rejeté l'yttrium et je pensais que, si le corps que je cherchais n'était pas nouveau, je ne pouvais hésiter qu'entre le mosandrum, le terbium ou l'erbium.

ANALYSE DE LA SAMARSKITE.

46. Une bonne quantité de samarskite fut traitée, moitié par l'acide fluorhydrique suivant la méthode de Law-

rence Smith, moitié par fusion avec le bisulfate de potasse. Les acides niobique et tantalique, après purification, ne donnèrent pas de raie jaune. Par ces deux méthodes on obtenait une forte quantité d'un mélange contenant la plupart des corps énumérés au § 40, sinon tous. Portés dans le tube à essai, ils donnent le spectre jaune très brillant. Ce mélange fut dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, neutralisé aussi exactement que possible par l'ammoniaque et mis à bouillir avec de l'hyposulfite de sodium pour précipiter les oxydes de thorium, de zirconium et d'aluminium. Dans ce précipité, on peut aussi trouver un peu de scandium; mais, comme l'hyposulfite de scandium n'est pas complètement précipité et que ce corps n'est là qu'à l'état de traces, il n'est pas probable qu'il y en ait une quantité notable entraînée.

Ce précipité d'hyposulfite, traité comme toujours par l'acide sulfurique et porté dans le tube à essai, ne donnait pas de raie jaune.

47. La liqueur séparée des hyposulfites a été précipitée à chaud par un excès d'ammoniaque, et le précipité lavé et traité par l'acide sulfurique a été desséché et chauffé jusqu'à complète disparition des fumées d'acide sulfurique. Le sulfate blanc, très légèrement teinté en rose, était finement pulvérisé et dissous au moyen de fréquentes agitations dans la plus petite quantité possible d'eau froide; cette opération demande beaucoup de temps. J'ai précipité cette solution par le sulfate de potasse en prenant toutes les précautions pour maintenir le liquide parfaitement saturé de sulfate de potasse. Cette opération demande une dizaine de jours; les sulfates doubles précipités sont alors bien lavés avec une solution saturée de sulfate de potasse; ils contiennent : le cérium, le lanthane, le didyme, le didyme β, le décipium, le samarium, le scandium, l'yttrium α, l'yttrium β et en même temps quelques traces de thorium et de zirconium échappées au traitement par l'hyposulfite.

48. La solution séparée des sulfates doubles a été précipitée à chaud par l'ammoniaque, ce qui sépare l'erbium, l'holmium, le mosandrum, le terbium, le thulium, l'ytterbium et l'yttrium. La petite quantité de manganèse en solution est complètement éliminée par cette opération.

49. Les sulfates doubles insolubles (45) furent dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités à chaud par l'ammoniaque, le précipité lavé jusqu'à ce qu'il fût bien exempt de sels de potassium, redissous puis reprécipité à l'état d'oxalate. Cet oxalate calciné était mis de côté pour un examen ultérieur. En le portant dans le tube à expérience, on constate que ce mélange d'oxyde ne donne pas de raie jaune sensible.

50. Le précipité par l'ammoniaque des sulfates solubles dans le sulfate de potasse (48), bien lavé jusqu'à ce qu'il ne contienne plus de sels de potassium, fut dissous dans un excès d'acide nitrique. La solution concentrée donnait un spectre d'absorption montrant les lignes de l'erbium et des métaux voisins. Ayant prouvé que le corps à séparer ne devait pas avoir de spectre d'absorption (42, 43), mon premier soin fut de trouver une méthode qui me permît de séparer rapidement ce mélange en deux parties : l'une donnant un spectre d'absorption et l'autre sans action sur la lumière transmise. Je trouvai que cela était possible en profitant de la différence de solubilité des oxalates dans l'acide nitrique.

51. La solution des nitrates rendue très acide était soumise à une précipitation fractionnée : j'ajoutai goutte à goutte de l'oxalate d'ammoniaque à la solution bouillante. Le précipité qui se forme de suite se redissout par l'agitation. J'ai continué l'addition ménagée de l'oxalate d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité refusât de se dissoudre entièrement, de sorte que le liquide bouillant paraît laiteux. Il est alors rapidement refroidi et remué d'une manière continue. On obtient ainsi un abondant précipité

cristallin d'oxalate, qui, filtré, est appelé *oxalate* A. En recommençant sur la solution filtrée exactement de la même manière, on obtient un nouveau précipité. Les filtrations et les précipitations étaient répétées jusqu'à ce qu'on ne pût plus obtenir de précipité. Je pouvais généralement arriver par ce procédé à douze ou quatorze portions; vers la fin, la solution ne devenait plus laiteuse et j'étais obligé d'attendre quelquefois vingt-quatre heures avant d'obtenir un nouveau précipité d'oxalate.

52. Les premières portions précipitées par l'acide oxalique donnaient, quand on examinait leur solution à la lumière transmise, un fort spectre d'absorption. Les dernières fractions ne montraient plus que des traces de ce spectre.

53. Ces opérations me donnaient chacune des oxalates marqués de A à L. Je les ai calcinés à l'abri de l'air, puis dissous dans l'acide nitrique et de nouveau fractionné par l'acide oxalique, et j'ai obtenu pour résultat 150 précipités marqués :

$$A_1 A_2, \ldots, A_{12}, \quad B_1 B_2, \quad \ldots, B_{12}, \ldots, \quad L_1 L_2, \ldots, L_{12}.$$

Tous ces précipités ont été réunis en cinq catégories par ordre de nuances, et chaque catégorie fractionnée comme je viens de le dire. La série de ces opérations est absolument semblable au pattinsonage. J'ai ainsi obtenu soixante portions distinctes. En même temps le poids atomique du métal correspondant à chaque portion était soigneusement pris en convertissant l'oxalate en sulfate et dosant l'acide sulfurique, la formule adoptée pour les oxydes étant M^2O. Le résultat fut une série de métaux ayant des poids atomiques variant entre 48 et 33. Les métaux furent alors rangés par ordre depuis le poids atomique le plus élevé (48) jusqu'au plus petit (33) et les intermédiaires de nouveau fractionnés; les poids atomiques furent de nouveau pris et la première et la dernière portion

séparées pour les joindre aux portions répondant aux poids 48 et 33.

54. Le résultat final, après plus de 500 précipitations fractionnées, fut un mélange de métaux dont le poids atomique était 48 et donnant un fort spectre d'absorption ; puis un second mélange dont le poids atomique était 33, n'ayant pas de spectre d'absorption, et des mélanges intermédiaires.

Dans le tube radiant, toutes ces fractions présentaient la raie jaune, mais la dernière donnait le spectre avec beaucoup plus d'intensité que la première.

55. Trois méthodes sont applicables pour la séparation de ces métaux et la purification complète de l'un d'eux. Le procédé de l'acide formique (56, 57) est le meilleur pour séparer le terbium; son formiate est en effet très difficilement soluble dans l'eau; les autres le sont tous facilement. La précipitation fractionnée par l'acide oxalique (63, 64, 65) sépare d'abord l'erbium, le holmium et le thulium, puis le terbium et enfin l'yttrium. C'est la seule méthode qui permette la séparation des petites quantités de terbium d'avec l'yttrium.

La fusion des nitrates (60, 68, 69) sépare l'yttrium, l'erbium, l'holmium et le thulium de l'yttrium. Ce procédé n'est pas aussi bon en présence du terbium, mais il est très employé pour purifier les métaux de la gadolinite; c'est le seul connu pour séparer l'ytterbium de l'yttrium. On peut choisir la méthode suivant le mélange qu'il faut traiter, et selon qu'il faut isoler l'un ou l'autre de ces corps.

Chaque opération doit être répétée un grand nombre de fois avant d'atteindre une pureté à peu près complète. Les opérations sont bien plus semblables à celle de la séparation des hydrocarbures par des distillations fractionnées qu'aux méthodes de la Chimie minérale.

PRÉPARATION DE L'OXYDE DE TERBIUM PUR.

56. Le mélange qui avait le plus haut poids atomique était très riche en terbium, erbium, holmium et thulium; voici comment il fut traité :

Les oxydes furent dissous dans l'acide formique dilué et la solution chauffée pendant quelque temps. Il se sépare une poudre blanche de formiate de terbium. Ce précipité fut séparé par filtration et la liqueur évaporée à siccité et calcinée. J'obtenais ainsi deux fractions, l'une très riche en terbium, et l'autre contenant l'erbium, etc. Le traitement par l'acide formique était alors répété sur chacune des fractions et à la fin, l'oxyde de terbium brut était purifié d'après le procédé suivant.

57. L'oxyde provenant des diverses opérations était traité méthodiquement par l'acide formique, en ayant soin de maintenir la solution assez étendue pour qu'une partie seulement du formiate de terbium se précipitât.

Nous verrons plus loin (60) comment on traitait la solution des formiates. Le poids atomique du terbium était pris à chaque opération; à la fin il était parfaitement constant et égal à 49, 5. Le corps était aussi mis dans le tube radiant; tout d'abord il donnait une raie jaune brillante, mais, peu à peu, celle-ci devint de plus en plus faible à mesure que je répétais davantage le traitement à l'acide formique, jusqu'à ce qu'enfin j'arrivai à avoir une raie si faible que je fus certain que sa présence était due à une impureté du terbium; enfin la quantité de matière fut suffisante pour résister au procédé de purification adopté et je pus obtenir un oxyde ne donnant plus du tout de raie jaune. Un examen postérieur montra que cet oxyde de terbium ne devait pas contenir plus de $\frac{1}{5000}$ d'yttria.

58. Une solution concentrée de terbine pure, obtenue de cette manière, fut examinée au spectroscope et ne donna

pas de bandes d'absorption : il n'y avait donc pas de traces d'erbium, d'holmium ni de thulium.

59. Le poids atomique 49,5 ne prouvait pas d'une manière certaine l'absence d'ytterbium et d'yttrium, dont les poids atomiques sont 57,9 et 29,7, mais ils avaient certainement été séparés par l'acide formique : le formiate de terbium exige en effet trente fois son poids d'eau pour se dissoudre; les deux autres se dissolvent dans moins de leur poids d'eau. D'ailleurs, il n'était pas probable que l'oxyde de terbium ainsi préparé contînt une quantité appréciable de ces oxydes, car ni les procédés de l'acide oxalique ou des nitrates, ni celui de l'acide formique ne peuvent amener de changement dans le poids atomique.

PRÉPARATION DU MÉLANGE D'OXYDES D'ERBIUM, D'HOLMIUM ET DE THULIUM, EXEMPT DE TOUT AUTRE OXYDE.

60. Le liquide séparé du formiate de terbium (57), très riche en erbium et contenant en même temps du terbium, de l'holmium, du thulium et de l'yttrium était alors traité de façon à convertir ces formiates en nitrates, évaporé à sec et la masse complètement fondue; on arrêtait l'opération quand il commençait à se dégager des vapeurs nitreuses. Les nitrates d'herbium, d'holmium et de thulium se décompose avant le nitrate d'yttrium; en reprenant la masse par l'eau, on a un résidu insoluble, riche en oxyde de ces métaux, et une solution riche en yttria. Le résidu insoluble, dissous dans l'acide nitrique, est de nouveau évaporé et fondu. Ces opérations étaient répétées huit ou dix fois, jusqu'à ce que le poids atomique moyen des métaux fût 56,8; mais la raie jaune se montrait encore très brillante quelque temps après; à la fin elle disparut complètement. Une solution concentrée de ces nitrates donnait au spectroscope un spectre d'absorption très intense. Je n'ai pas cherché à séparer l'erbium, l'holmium et le thulium les uns des autres; car il était suf-

fisamment évident que le corps cherché n'était pas un de ces trois métaux.

D'ailleurs, j'avais trop peu de matière pour tenter un travail d'une pareille difficulté avec quelque chance de succès.

LE PHILIPPIUM.

61. Le soi-disant philippium fut cherché dans une portion intermédiaire entre le terbium et l'yttrium. Le mélange dissous dans l'acide formique et séparé d'un précipité de formiate de terbium était lentement évaporé jusqu'à un petit volume et séparé de nouveau des formiates peu solubles. La solution concentrée, limpide, était abandonnée sur l'acide sulfurique pour cristalliser.

Au bout de quelques jours, il se forma des prismes obliques brillants ayant exactement l'aspect de ceux décrits par Delafontaine. Les plus petits de ces cristaux furent séchés et analysés. Le poids atomique du métal était 38,2. La raie jaune que donnait ce corps dans le tube radiant était très belle. La solution séparée des cristaux, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et séparée d'un formiate insoluble qui se déposait, était traitée pour en retirer l'yttrium (65).

Quelques-uns des plus beaux cristaux furent mis dans l'eau froide acidulée d'acide formique, puis chauffés; mais tous mes efforts pour les dissoudre et les faire recristalliser furent vains. Un fort précipité de formiate insoluble se produisait, et, après sa séparation, les eaux mères laissaient déposer par concentration des rhomboèdres brillants. En essayant de les faire recristalliser, on voyait se déposer encore une poudre blanche. Les eaux mères contenaient une notable quantité d'yttria et le formiate insoluble calciné donna l'oxyde d'un métal ayant exactement le poids atomique et les propriétés du terbium. Ces faits confirment parfaitement les conclusions du professeur Roscoë : le philippium n'est qu'un mélange de terbium et d'yttrium.

LE MOSANDRUM.

62. Les propriétés chimiques de l'oxyde de mosandrum sont trop peu connues pour chercher à le séparer. Mais, comme le corps que je cherchais paraissait toujours concentré avec ceux dont les sulfates doubles sont facilement solubles dans le sulfate de potasse, et parmi ceux-ci dans le groupe des oxydes faiblement colorés et dont le poids moléculaire est très faible, il était inconcevable qu'on pût arriver à l'identifier avec un corps qui en diffère si complètement : couleur rouge orangé foncé, donnant un sulfate double très peu soluble dans le sulfate de potasse et dont le métal a le poids atomique 51,2. Ce sont en effet les propriétés assignées à l'oxyde de mosandrum par Lawrence Smith, qui l'a découvert.

SÉPARATION DU TERBIUM ET DE L'YTTRIUM, DE L'ERBIUM, DE L'HOLMIUM ET DU THULIUM.

63. Les eaux mères dont on avait séparé par les méthodes indiquées (56, 57) tout le formiate de terbium possible étaient évaporées avec de l'acide nitrique jusqu'à décomposition complète des formiates, et les solutions très acides des nitrates étaient précipitées peu à peu par l'acide oxalique (51, 52, 53).

64. Les oxalates d'erbium, d'holmium et de thulium se précipitent les premiers; puis l'oxalate de terbium et enfin celui d'yttrium (53). Après avoir répété cette précipitation fractionnée un certain nombre de fois, j'ai obtenu un mélange d'oxydes de terbium et d'yttrium d'une couleur dorée qui donnait dans le tube radiant un spectre très brillant, alors que la solution concentrée des nitrates ne donnait pas trop de spectre d'absorption.

SÉPARATION DU TERBIUM ET DE L'YTTRIUM.

65. L'oxyde d'yttrium brut était alors ajouté au mélange de métaux dont le poids atomique moyen était 33, et le tout soumis au fractionnement par l'acide oxalique, mais par une méthode un peu différente.

Un excès d'acide nitrique concentré est ajouté à la solution des nitrates d'yttrium et de terbium, et ce mélange chauffé jusqu'à l'ébullition.

On ajoute alors une solution concentrée d'acide oxalique, goutte à goutte, jusqu'à production d'un précipité permanent. On met assez d'acide nitrique concentré pour redissoudre exactement ce précipité et on abandonne le mélange à un refroidissement très lent sans agitation. Il se produit un oxalate en beaux prismes brillants, qui contient presque tout le terbium avec un peu d'yttrium. La solution filtrée est encore traitée par l'acide oxalique; il se produit de nouveaux cristaux; ces précipités sont calcinés et soumis à un nouveau traitement par l'acide oxalique. Après des fractionnements répétés, j'ai obtenu de l'yttria très pure et de l'oxyde de terbium contenant un peu d'yttrium. Cet oxyde était joint aux produits bruts de terbium provenant d'autres opérations et le tout traité comme je l'ai expliqué (57). Ces opérations me donnaient deux oxydes qui pouvaient être considérés comme purs, vu la constance du poids atomique. Les fractions donnant un spectre d'absorption et correspondant à des poids atomiques compris entre 29,7 et 49,5 contenaient l'erbium, l'holmium et le thulium. Elles n'ont pas été examinées davantage dans cette recherche.

YTTERBIUM.

66. Afin de pouvoir considérer comme démontré que le corps auquel est due la bande jaune du spectre est l'yttrium, il était nécessaire de préparer de l'ytterbium et de

l'essayer dans le tube radiant. Je ne pouvais plus hésiter qu'entre ces deux corps.

Les poids atomiques de ces métaux sont 57,9 et 29,7. Leurs réactions chimiques sont suffisamment différentes pour rendre leur séparation très facile.

67. Nilson affirme que la gadolinite contient beaucoup d'ytterbium; ce minéral fut, à cause de cela, préféré à la samarskite. Le mélange des oxydes fut d'abord séparé de ceux dont les sulfates doubles sont difficilement solubles dans le sulfate de potasse (22, 25, 31 à 36), puis traité par le procédé de l'acide formique (56, 57) et enfin par l'acide oxalique (65). Il restait de l'yttria très blanche et donnant un beau spectre jaune. La gadolinite contient d'ailleurs 0,1 pour 100 d'ytterbium et 35 pour 100 d'yttrium; par conséquent l'ytterbium et l'yttrium sont dans ce mélange à peu près dans le rapport de 1 à 300, et il donne le spectre jaune aussi brillant que possible. Il était probable que le corps en grand excès donnait seul le spectre.

68. Le nitrate d'erbium se décompose par la fusion aussi facilement que celui d'erbium (60), tandis que celui d'yttrium résiste bien mieux à la décomposition. La fusion des nitrates est ainsi le meilleur procédé pour enlever l'erbium, l'holmium et le thulium; il est aussi le meilleur pour purifier l'yttrium provenant de la gadolinite, puisque ce minéral contient beaucoup d'erbium et peu de terbium.

L'yttria provenant de la gadolinite était convertie en nitrate et fondue pendant quelques instants, puis reprise par l'eau. Les deux portions, soluble et insoluble, étaient séparément traitées de nouveau par ce procédé, jusqu'à ce que j'obtinsse un corps incolore dont le nitrate se décomposait facilement par la chaleur, et un autre dont le nitrate résistait pendant longtemps à une température avoisinant le rouge (70).

L'oxyde provenant du nitrate, facile à décomposer, donnait d'abord un faible spectre, dû évidemment à une impureté. En répétant les opérations plusieurs fois, j'ai pu obtenir un oxyde blanc ne donnant plus que des traces de ce spectre. Le poids atomique correspondant était 58,0 et ses propriétés chimiques le rendaient identique avec l'ytterbium de Marignac. Des expériences ultérieure me montrèrent que cet oxyde ne devait pas contenir plus de $\frac{1}{10000}$ d'yttrium (84, 87). L'extrême ennui des opérations chimiques nécessaires pour obtenir ce degré de pureté et le temps très considérable qu'elles exigeaient m'ont empêché de pousser plus loin la vérification.

PURIFICATION DE L'YTTRIUM.

69. Le corps blanc, préparé comme je l'ai dit au n° 65, pouvait encore contenir des traces de terbium, accompagnées d'erbium, d'holmium et de thulium. J'avais considéré comme prouvant l'absence de ces trois derniers métaux la disparition du spectre d'absorption, mais le caractère n'est pas d'une sensibilité suffisante et il était nécessaire de procéder à une nouvelle purification. C'est de la méthode par fusion des nitrates que je me suis servi pour cette dernière purification. Le nitrate d'yttrium peut aller presque jusqu'au rouge sans décomposition, tandis que les autres sont décomposés bien avant.

L'opération était conduite comme il est dit au n° 60.

Le nitrate d'yttrium, non décomposé après plusieurs opérations, était fondu à une plus haute température et repris par l'eau. La solution filtrée était de nouveau traitée par le même procédé.

Après chaque opération, le poids atomique de l'yttrium était déterminé et son aspect dans le tube radiant bien examiné. Le poids atomique s'abaisse graduellement à 31,0, mais le spectre reste à peu près le même. Cependant celui

de l'oxyde correspondant au plus faible poids atomique est sensiblement plus brillant.

70. Le nitrate d'yttrium provenant de la gadolinite, séparé de l'yttrium par fusion (68), était transformé en oxalate et calciné. L'yttria ainsi obtenue tout à fait blanche, portée dans le tube radiant, donnait un spectre identique à celui qu'avait donné le corps retiré des zircons (18), de la cérite (25), de la thorite, de l'orangite (33, 35) et de la samarskite (64, 69).

De l'yttria pure a également été retirée de l'yttrotantalite, de l'euxénite, de l'allanite, de la tyrite, du plâtre de Paris et du calcaire ordinaire.

Je n'ai pu trouver la moindre différence entre les spectres de l'yttria de ces diverses provenances.

LE SPECTRE PHOSPHORESCENT DE L'YTTRIA.

71. Le spectre que donne le sulfate d'yttrium pur et calciné, porté dans le tube radiant, est un des plus beaux phénomènes de spectroscopie que l'on puisse voir. Les raies sont moins nettes que celles du spectre produit par les étincelles, mais elles sont plus brillantes que le spectre de la flamme des métaux alcalins.

Le spectre s'observe mieux avec une faible dispersion et une fente pas trop étroite. J'ai donné dans la *fig.* 1 la position des principales raies métalliques pour servir de points de repère.

La *fig.* 2 donne les positions des bandes du spectre, la *fig.* 3 leur intensité relative, représentées par des ordonnées; l'échelle graduée se rapporte à mon spectroscope.

72. En commençant du côté du rouge, on voit d'abord une très faible ligne rouge vers 3,3, puis une très fine bande de 3,6 à 3,7. Au point 3,95 une autre raie très faible et très étroite. De 4,2 à 4,35 est une nouvelle bande rouge. De 4,5 à 4,7 il y a une forte bande rouge divisée en deux


1
2
3
4
5
B
C
D
E
b
F
G

par une fine raie obscure. La seconde partie est beaucoup plus brillante que la première. Après un intervalle obscur, apparaît la bande jaune, de 5,3 à 5,4, accompagnée du côté le moins réfrangible par un espace peu lumineux de 5,2 à 5,3, de l'autre côté par deux très fines raies 5,5 et 5,7. Suit un espace obscur, et puis on voit deux raies vertes brillantes : la première, presque aussi brillante que la raie jaune, s'étend de 6,1 à 6,2 ; la seconde, plus faible, de 6,35 à 6,4.

A 7,25, une très faible raie verte. Après une nouvelle bande noire, deux raies bleues se montrent, l'une de 8,1 à 8,2, et l'autre de 8,7 à 8,9, mais s'étalant du côté le plus réfrangible. Enfin, vers 10,3 et 11,3, deux faibles raies violettes, mais trop indistinctes pour permettre une observation précise.

J'ai soigneusement comparé le spectre du chlorure d'yttrium dans l'étincelle avec le spectre phosphorescent, et je n'ai pu trouver la moindre ressemblance.

73. La description précédente s'applique non seulement à l'yttrium pur, mais encore à un mélange suffisamment riche en yttrium.

Quand des traces seulement d'yttrium sont présentes, la raie jaune se montre seule. Avec un peu plus d'yttrium la première, puis la seconde raie verte apparaissent ; enfin, si la proportion d'yttrium croît, les raies bleues et rouges se montrent à leur tour.

CIRCONSTANCES MODIFIANT LE SPECTRE DE L'YTTRIUM.

74. Dans les commencements de cette recherche, j'avais remarqué qu'un mélange qui, traité d'une certaine manière, ne donne pas de raie jaune, peut en donner une en modifiant simplement le procédé, et je finis par arriver à la certitude que le meilleur moyen de révéler la raie jaune est le traitement par l'acide sulfurique (4).

Ne connaissant pas les circonstances de la production

du spectre, je ne pouvais essayer de modifier ce mode de traitement. Mais maintenant, parfaitement certain que ce spectre est dû à l'yttrium, et ayant à ma disposition une grande quantité de ce corps, j'ai essayé une autre méthode pour préparer l'yttrium que je voulais introduire dans le tube radiant.

75. De l'yttria pure, précipitée du sulfate par l'ammoniaque, était chauffée presque jusqu'au rouge et essayée. Je n'ai pu arriver à la rendre phosphorescente et par conséquent je n'ai pas vu de raie. Retirée du tube, convertie en sulfate, calcinée au rouge sombre et essayée de nouveau, elle donnait un spectre magnifique. Cela montre que des conditions, sans importance au premier abord, peuvent entraver la marche des recherches. En 1881, pendant mes recherches sur les spectres discontinus, j'avais fait cette expérience avec de l'yttria pure (45) et j'avais passé à côté du spectre jaune sans me douter de son existence.

Si j'avais d'abord pris du sulfate d'yttrium, les résultats auraient été bien différents, et cette étude n'aurait jamais été entreprise.

76. L'yttria préparée par la calcination au rouge de l'oxalate et portée dans le tube radiant devenait faiblement phosphorescente, la lumière étant à peine la vingtième partie de celle qu'émet le sulfate dans les mêmes conditions.

La raie jaune était tout à fait semblable à celle du sodium et s'était déplacée d'une division vers le violet, occupant la place 5,4 à 5,5; son ancienne place 5,3 à 5,4 était tout à fait noire. La bande jaune qui accompagnait cette raie était assez faible et apparaissait vers 5,2 à 5,3.

Ce spectre est représenté par la *fig.* 4.

En superposant ce spectre et celui du sulfate, on voit très facilement ce déplacement, avec une faible dispersion : les trois raies ne se touchent pas.

Les deux raies vertes étaient visibles, mais très indistinctes et difficiles à séparer. L'yttria était alors retirée du

tube, portée au rouge vif et essayée de nouveau. Le spectre était un peu plus brillant que précédemment, mais l'aspect général et les distances restaient les mêmes. Une nouvelle calcination au rouge blanc ne changeait rien.

77. Le sulfate d'yttrium pur calciné au rouge blanc donnait un spectre correspondant à l'oxyde (76), le sulfate ayant été décomposé par la chaleur.

78. Du phosphate d'yttrium précipité et lavé fut chauffé au-dessous du rouge et porté dans le tube radiant. Il devenait faiblement phosphorescent, donnant une raie jaune confuse et faible, allant de 5,2 à 5,6. Les raies rouges étaient aussi très faibles, mais les raies vertes étaient beaucoup plus vives que d'ordinaire. Le sel retiré du tube fut chauffé au rouge; porté dans le tube, il émettait une belle lumière verte. La raie jaune était aussi faible, mais les deux raies vertes étaient distinctes et brillantes. Les raies rouges entre 4,2 et 4,4 étaient aussi plus vives (*fig.* 5).

En chauffant le phosphate au chalumeau, on n'obtenait qu'un faible changement dans le spectre; humecté avec de l'acide sulfurique et chauffé au rouge sombre, il n'y avait pas non plus de changement dans le spectre. Ces faits montrent qu'en présence de l'acide phosphorique, la raie jaune n'est pas un indice aussi sensible de la présence de l'yttrium, que dans les autres cas.

DIFFUSION DE L'YTTRIUM DANS LA NATURE.

79. Il est vraisemblable de dire qu'un élément quelconque peut être trouvé n'importe où si l'on a des moyens suffisamment délicats pour déceler sa présence.

Mes premières observations (10, 16) m'avaient averti de la présence universelle de l'yttrium, et j'avais observé l'exquise sensibilité de mon analyse spectrale, quand je cherchais l'yttrium dans les différents minéraux. Les faits que j'ai examinés mettent en évidence une relation entre la quantité d'yttrium contenue dans la substance à essayer

et l'aspect du spectre; il était donc possible de trouver un procédé qui permit un dosage approximatif de l'yttrium dans les divers mélanges. Après plusieurs expériences, voici comment j'ai opéré.

Le carbonate de chaux, qui ne donnait pas la raie jaune (12), était mis à bouillir avec une quantité d'acide nitrique insuffisante pour le dissoudre. La solution filtrée était étendue jusqu'à ce que 14,91 de la solution contînt 1 de calcium. Cette opération était achevée dans une chambre où il n'y avait pas de composés de l'yttrium; les appareils étaient neufs et ils n'avaient pas été pris dans le laboratoire.

Une portion de la solution étendue était essayée par le procédé ordinaire. On n'obtenait pas de raie jaune.

On faisait ensuite une solution au $\frac{1}{3000}$ de sulfate d'yttrium pur.

80. Les solutions étaient mélangées dans la proportion de 1 d'yttrium pour 100 de calcium, et, évaporées, le résidu était calciné avec de l'acide sulfurique et essayé. Le spectre était brillant; la raie jaune, les vertes, les bleues et les rouges très distinctes.

81. Mélange de 1 d'yttrium et 500 de calcium. La raie jaune était vive, les deux raies vertes plus faibles, les bleues encore visibles.

82. Avec un mélange de 1 d'yttrium et 1000 de calcium. La raie jaune était aussi brillante que dans l'expérience précédente, mais ses bords moins nets; les raies bleues étaient faibles et les vertes disparues.

83. Un mélange à 1 pour 5000 donnait une raie jaune encore très brillante, mais confuse sur les bords. Aucune autre raie n'était visible.

84. Avec un mélange à 1 pour 10000. La raie jaune était encore vive, mais pas aussi nette.

85. Avec 1 pour 100000 la raie jaune est faible, mais facile à voir; elle n'est pas nette, mais plus large que de coutume.

86. Avec le mélange de 1 pour 1000000, la raie jaune était très faible, mais on ne pouvait cependant en méconnaître la présence.

Je pense qu'avec des précautions on aurait pu aller plus loin, bien que cela me paraisse très près de la limite de sensibilité.

87. Les sept tubes étaient montés de manière qu'on pût facilement mettre l'un ou l'autre d'entre eux en communication avec la machine électrique. Des minéraux variés étaient préparés et placés dans des tubes radiants (10).

En comparant leur spectre avec ceux des mélanges de calcium et d'yttrium, on pouvait facilement arriver à un dosage approximatif de l'yttrium en supposant l'absence de l'acide phosphorique (78).

88. La liste suivante donne quelques-uns des résultats les plus intéressants :

Corail rose	1 d'yttrium pour..	200
Strontianite	» ..	500
Stilbite	» ..	500
Hydrodolomite (du Vésuve)	» ..	500
Withérite	» ..	1000
Aragonite	» ..	2000
Humite (du Vésuve)	» ..	4000
Syénite d'Egypte (de l'aiguille de Cléopâtre)	» ..	7000
Calcite	» ..	10000
Natrolite	» ..	10000
Os de bœuf	» ..	10000
Meïonite (Vésuve)	» ..	10000
Météorite (Alfianello, 1883, 16 février)	» ..	10000
Brévicite	» ..	200000
Prehnite	» ..	500000
Thomsonite	» ..	500000
Vesbine (mélangée de lave du Vésuve)	» ..	700000
Dolomie	» ..	1000000
Cendres de tabac	» ..	1000000
Leucite du Vésuve, moins de 1 pour............		1000000

Nephéline	pas d'yttrium.
Météorite (Shurmsala, 1860)	
Analcime	
Phénacite	
Allanite	
Chrysolite	
Haüyne	
Turquoise	

AUTRES ÉLÉMENTS DONNANT DES SPECTRES.

89. Dans le cours de ce Mémoire, je ne me suis occupé que du spectre caractérisé par la raie jaune. Ce qui ne veut pas dire que je n'en aie pas obtenu d'autres. Bien au contraire, j'ai eu des indices répétés de l'existence d'un autre spectre caractérisé par une belle raie rouge orangé, et plus rarement d'un troisième spectre différent des deux autres. Je continue mes recherches sur ce sujet, mais mes résultats ne sont pas encore assez complets pour être publiés. J'espère pouvoir dans peu de temps présenter un nouveau Mémoire sur ce sujet.

RECHERCHES THERMIQUES SUR L'ACIDE GLYCOLIQUE ET LE GLYOXAL;

PAR M. DE FORCRAND.

L'acide glycolique $C^4H^2(H^2O^2)O^4$ est le point de départ d'une série de composés organiques que l'on peut transformer les uns dans les autres par des réactions très simples (hydrogénation, oxydation, hydratation ou déshydratation). Il jouit à la fois des propriétés d'un acide et des caractères d'un alcool, et à ce point de vue sert d'intermédiaire entre deux autres acides de même condensation en carbone, les acides acétique et oxalique. Il peut aussi à ce

titre donner avec les bases deux genres de dérivés métalliques ; les uns sont des sels proprement dits

$$C^4HM(H^2O^2)(O^4);$$

les autres sont à la fois des sels et des alcoolates

$$C^4HM(MHO^2)(O^4).$$

Ces différentes propriétés m'ont engagé à étudier cet acide et ses principaux composés, en utilisant des méthodes thermiques semblables à celles que M. Berthelot a fait connaître ([1]) dans ses travaux sur les acides à fonction mixte (acide lactique et analogues).

Je décrirai successivement dans ce Mémoire les résultats de mes recherches dans l'ordre suivant :

1° *Combinaisons métalliques de l'acide glycolique dérivées de la fonction acide (sels proprement dits) ;*

2° *Combinaisons alcooliques ;*

3° *Acide glycolique anhydre (glycolide), transformation en acide glycolique ;*

4° *Glyoxal, sa transformation en acide glycolique ; ses combinaisons avec les bisulfites.*

I. — Combinaisons métalliques de l'acide glycolique dérivées de la fonction acide (sels proprement dits).

1. — Préparation de l'acide glycolique.

Ayant besoin, pour entreprendre cette étude, de préparer plusieurs kilogrammes d'acide glycolique, j'ai dû préalablement rechercher un procédé avantageux pour l'obtenir en grande quantité et à l'état de pureté.

On a généralement recours, dans ce but, à l'une des trois méthodes suivantes :

Oxydation de l'alcool par l'acide nitrique.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 268 et suiv.

Transformation de l'acide monochloracétique;
Hydrogénation de l'acide oxalique.

La première a l'inconvénient d'exiger des quantités considérables d'alcool pour la précipitation des sels de chaux obtenus; en outre, elle fournit des rendements insuffisants.

La transformation de l'acide monochloracétique est plus fréquemment employée; récemment M. Hölzer l'a recommandée de nouveau ([1]), en conseillant de décomposer cet acide par le carbonate de chaux, au lieu d'employer les bases libres; on obtient ainsi 43 pour 100 en acide glycolique de l'acide chloracétique employé; cependant le prix de revient de la matière première est tel que ce procédé est moins avantageux que le suivant lorsqu'on veut faire une préparation en grand.

J'ai donné la préférence à l'hydrogénation de l'acide oxalique. Cette réaction a été employée successivement par Schulze ([2]), par Church ([3]) et plus récemment par M. Crommydis ([4]). J'ai modifié le mode opératoire de ces auteurs de manière à produire l'hydrogénation à froid en substituant le zinc en poudre au zinc en grenailles.

On introduit dans un grand flacon de 15 à 20 litres plusieurs kilogrammes d'acide oxalique, environ deux ou trois fois son poids d'eau, et le tiers ou le quart de zinc en poudre, suivant l'état d'oxydation de ce métal. Le zinc doit être ajouté en deux ou trois portions. Le mélange est agité de temps en temps. Au bout de quatre à cinq jours, on s'assure qu'il reste un excès d'acide oxalique non attaqué, on filtre, on neutralise par un lait de chaux, et l'on sépare le liquide qui contient le glycolate de chaux mé-

---

([1]) *Berichte*, p. 2954; 1883.
([2]) *Chem. Centr.*, p. 609; 1862.
([3]) *Journ. of Chem. Soc.*, 2e série, t. I, p. 301.
([4]) *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 3.

langé seulement d'un peu de glyoxylate et de chaux libre.

Pour éliminer ces deux corps, on fait bouillir la liqueur, et l'on neutralise exactement avec de l'acide oxalique. Le liquide filtré et concentré au bain-marie laisse déposer le glycolate de chaux en cristaux rayonnés et volumineux, tout à fait caractéristiques.

Pour en isoler l'acide, on le dissout de nouveau, on précipite exactement la chaux par l'acide oxalique, et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce que le volume du liquide sirupeux ne diminue plus sensiblement. La matière est alors abandonnée dans l'air sec ou mieux dans le vide sec. Au bout de quelques jours, il se forme de grands cristaux qui peu à peu envahissent toute la masse.

L'acide ainsi obtenu est souvent un peu coloré; cependant, lorsqu'on évite de faire les évaporations à feu nu, il est incolore. Dans le cas contraire, une seconde cristallisation permet de l'avoir plus pur. On peut aussi saturer l'acide brut par le carbonate de plomb et décomposer par l'hydrogène sulfuré le glycolate de plomb; la liqueur filtrée fournit par évaporation de beaux cristaux d'acide glycolique très purs et incolores.

J'ai pu préparer ainsi plus de 2^{kg} d'acide glycolique. Le rendement est de 6,5 pour 100 de l'acide oxalique employé.

Les cristaux sont déliquescents, très solubles dans l'eau.

J'ai trouvé à l'analyse :

	gr
Matière	0,2417
CO^2	0,2758
Eau	0,1162

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4O^6$.
C	31,12	31,58
H	5,34	5,26

La chaleur de dissolution de cet acide dans $400 H^2O^2$, soit 1 partie dans 100 d'eau, a été trouvée dans plusieurs expériences de $-2^{Cal},76$ pour $1^{éq}$ (76^{gr}) entre $+8°$ et $+10°$.

2. — Chaleur de formation des sels dissous.

Toutes ces déterminations ont été faites entre $+8°$ et $+10°$ au moyen des appareils calorimétriques de M. Berthelot.

J'ai opéré pour les bases alcalines avec des liqueurs acides et alcalines contenant chacune $1^{éq}$ dans 2^{lit}.

Dans chaque expérience on vérifiait la neutralité de la liqueur finale.

J'ai obtenu :

Potasse.

$C^4H^4O^6$ ét. + KO ét. dégage. $\left\{ \begin{array}{l} +13^{Cal},76 \\ +13^{Cal},71 \end{array} \right\}$ moyenne $+13^{Cal},74$

Soude.

$C^4H^4O^6$ ét. + NaO ét. dégage $\left\{ \begin{array}{l} +13^{Cal},57 \\ +13,61 \\ +13,57 \\ +13,62 \\ +13,63 \end{array} \right\}$ moyenne $+13^{Cal},60$

Ammoniaque.

$C^4H^4O^6$ ét. + AzH^4O ét. dég. $\left\{ \begin{array}{l} +12^{Cal},26 \\ +12,20 \\ +12,24 \end{array} \right\}$ moyenne $+12^{Cal},23$

Avec les oxydes alcalino-terreux, les dissolutions des bases étaient plus étendues :

Baryte.

$C^4H^4O^6$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) + BaO ($1^{éq} = 6^{lit}$) $\left\{ \begin{array}{l} +13^{Cal},92 \\ +13^{Cal},87 \end{array} \right\}$ moy. $+13^{Cal},90$

Chaux.

$C^4H^4O^6$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) + CaO ($1^{éq} = 25^{lit}$) $\left\{ \begin{array}{l} +14^{Cal},12 \\ +14^{Cal},12 \end{array} \right\}$ moy. $+14^{Cal},12$.

Strontiane.

$C^4H^4O^6 (1^{éq} = 2^{lit}) + SrO (1^{éq} = 8^{lit}) \left\{ \begin{matrix} +13^{Cal},98 \\ +14^{Cal},01 \end{matrix} \right\}$ moy. $+14^{Cal},00$

Pour les autres oxydes, j'ai dû recourir à des méthodes indirectes; pour chacun d'eux, j'ai eu soin d'employer deux procédés différents, qui se contrôlent réciproquement.

Plomb.

1° En précipitant le glycolate de plomb dissous ($1^{éq} = 4^{lit}$) par l'hydrogène sulfuré, j'ai trouvé

$$+5^{Cal},72 \text{ et } +5^{Cal},79; \text{ moyenne } +5^{Cal},75,$$

or les deux cycles suivants :

PbO solide + HS étendu = PbS solide + Aq..... $= +13^{Cal},30$

$\left\{ \begin{matrix} C^4H^4O^6 \text{ étendu} + PbO \text{ sol.} = C^4H^3PbO^6 \text{ étendu} = x \\ C^4H^3PbO^6 \text{ ét.} + HS \text{ ét.} = PbS \text{ sol.} + C^4H^4O^6 \text{ ét.} = +5^{Cal},75 \end{matrix} \right.$

permettent de déduire pour la valeur de x

$$+13^{Cal},30 - 5^{Cal},75 = +7^{Cal},55.$$

2° En précipitant le glycolate de plomb par le sulfate de soude, j'ai obtenu $+0^{Cal},90$ dans deux expériences; d'où l'on déduit :

$C^4H^4O^6$ ét. + PbO sol. = $C^4H^3PbO^6$ ét... $= +7^{Cal},55$

Magnésie.

1° Par le glycolate de baryte et le sulfate de magnésie étendus :

$$+2^{Cal},66 \text{ et } +2^{Cal},64; \text{ moyenne } +2^{Cal},65,$$

d'où

$C^4H^4O^6$ ét. + MgO sol. = $C^4H^3MgO^6$ ét..... $= +13^{Cal},75$

2° Par le glycolate de plomb et le sulfate de magnésie :

$$+1^{Ca},13 \text{ et } +1^{Cal},11; \text{ moyenne } +1^{Cal},12;$$

d'où

$$C^4H^4O^6 \text{ ét. } MgO \text{ sol.} = C^4H^3MgO^6 \text{ ét} \ldots\ldots = +13^{Cal},67$$

la moyenne est $+13^{Cal},71$.

Cuivre.

1° En précipitant le glycolate de cuivre dissous par l'hydrogène sulfuré, j'ai trouvé $+8^{Cal},33$ (deux expériences) ; d'où

$$C^4H^4O^6 \text{ ét.} + CuO \text{ sol.} = C^4H^3CuO^4 \text{ ét} \ldots\ldots = +7^{Cal},47$$

2° Par le glycolate de plomb et le sulfate de cuivre

$$+1^{Cal},70;$$

d'où

$$C^4H^4O^6 \text{ ét.} + CuO \text{ sol.} = C^4H^3CuO^4 \text{ ét} \ldots\ldots = +7^{Cal},75$$

la moyenne est $+7^{Cal},61$.

La précipitation du glycolate de baryte par le sulfate de cuivre conduirait à un nombre beaucoup plus fort $+9^{Cal},1$, mais le sulfate de baryte était coloré en vert, ce qui indique la formation d'un sel basique. Cette réaction ne saurait donc être utilisée.

Zinc.

1° Par le glycolate de baryte et le sulfate de zinc

$$+3^{Cal},50 \text{ et } +3^{Cal},38; \text{ moyenne } +3^{Cal},44;$$

d'où

$$C^4H^4O^6 \text{ ét.} + ZnO \text{ sol.} = C^4H^3ZnO^6 \text{ ét} \ldots\ldots = +10^{Cal},64$$

2° Par le glycolate de plomb et le sulfate de zinc

Dans deux expériences........ $+1^{Cal},68$

d'où

$$C^4H^4O^6 \text{ ét.} + ZnO \text{ sol.} = C^4H^3ZnO^6 \text{ ét} \ldots\ldots = +10^{Cal},23$$

La moyenne est.......................... $+10^{Cal},43$

La précipitation du glycolate de zinc par l'hydrogène sulfuré conduirait à un nombre trop faible, $+8^{Cal},48$, par suite d'un partage et de l'action ultérieure de l'acide glycolique formé sur le sulfure de zinc. Dans les mêmes conditions, et pour la même raison, la précipitation du sulfure de zinc par l'hydrogène sulfuré dissous conduirait au nombre $+9^{Cal},75$ pour la réaction,

$$SO^4H \text{ ét.} + ZnO \text{ sol.} = SO^4Zn \text{ ét. au lieu de....} \quad +11^{Cal},70$$

c'est-à-dire à un nombre trop faible de la même quantité. Ce procédé ne peut donc être employé.

3. — Chaleur de formation des glycolates solides.

Pour faire cette étude, j'ai dû préparer les sels précédents solides, et déterminer leur chaleur de dissolution à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Glycolate de potasse. — J'ai obtenu ce sel hydraté. Il cristallise par l'évaporation de ses dissolutions en fines aiguilles rayonnées, déliquescentes.

Analyse.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^4H^3KO^6,HO$.
KO.............	37,52 / 38,12	38,26
HO.............	7,70	7,31

La chaleur de dissolution du sel dans une grande quantité d'eau (1^{gr} de sel pour 50^{gr} d'eau) a été trouvée de

$$-4^{Cal},63 \text{ et } -4^{Cal},69; \text{ moyenne } -4^{Cal},66.$$

Desséché à 120°, ce composé devient anhydre; dans cet état, sa chaleur de dissolution est de

$$-1^{Cal},62, \ -1^{Cal},65; \text{ moyenne } -1^{Cal},64.$$

Ces nombres permettent de calculer la chaleur de formation de l'hydrate au moyen des cycles suivants :

$C^4H^3KO^6$ sol. + Aq = sel dissous .... $= -1^{Cal},64$
$C^4H^3KO^6$ sol. + HO liq. = $C^4H^3KO^6$, HO sol.... $= x$
$C^4H^3KO^6$, HO sol. + Aq = sel dissous .... $= -4^{Cal},66$

d'où

$$x = +3^{Cal},02.$$

En partant de l'eau solide on aurait à retrancher la chaleur de fusion de l'eau ($0^{Cal},715$), et le nombre précédent deviendrait $+2^{Cal},30$.

On peut aussi calculer la chaleur de formation du sel anhydre solide depuis $C^4H^4O^6$ et KHO^2 solides :

$C^4H^4O^6$ sol. + KHO^2 sol. = $C^4H^3KO^6$ sol. + H^2O^2 sol... $= x$
$C^4H^3KO^6$ sol. + Aq = sel dissous .... $-1^{Cal},64$
H^2O^2 sol. = H^2O^2 liq .... $-1^{Cal},43$
$C^4H^4O^6$ sol. + Aq = $C^4H^4O^6$ étendu .... $-2^{Cal},76$
KHO^2 sol. + Aq = KO étendue .... $+12^{Cal},50$
KO étendue + $C^4H^4O^6$ ét. = sel dissous .... $+13^{Cal},74$

d'où

$$x = +26^{Cal},55.$$

Glycolate neutre de soude. — Par le refroidissement des dissolutions concentrées chaudes, on obtient un sel anhydre, sous la forme de prismes orthorhombiques réunis par une de leurs bases, l'autre portant un biseau très accusé sur les deux petites faces.

Les dissolutions froides saturées laissent déposer des lamelles micacées, brillantes, formées par l'hydrate

$$C^4H^3NaO^6, HO.$$

Analyses.

	$C^4H^3NaO^6$.		$C^4H^3NaO^6$, HO.	
	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
NaO	31,46	31,63	28,96 28,68	28,97
HO	»	»	8,40	8,41

J'ai trouvé pour les chaleurs de dissolution (1^{gr} de sel dans 60^{gr} d'eau) :

Sel hydraté, dans deux expériences .... $-3^{Cal},52$

Sel anhydre { cristallisé { $-2^{Cal},31$ / $-2^{Cal},41$ } moyenne... $-2^{Cal},36$; par dessicc. de l'hydrate dans deux exp. $-2^{Cal},56$ }

On en déduit comme précedemment, pour la chaleur de formation de l'hydrate :

A partir du sel anhydre solide et de l'eau liquide.... $+0^{Cal},96$
A partir de l'eau solide............................ $+0^{Cal},24$

On trouve de même :

Chaleur de formation du sel anhydre solide..... $=+24^{Cal},64$

à partir de $C^4H^4O^6$ et $NaHO^2$ solides.

Glycolate acide de soude. — En évaporant une dissolution contenant $1^{éq}$ de glycolate neutre de soude et $1^{éq}$ d'acide, j'ai pu isoler un glycolate acide. Ce composé forme des aiguilles soyeuses, très hygroscopiques.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3NaO^6+C^4H^4O^6$.
NaO..	17,49	17,82
Acide libre...........	42,50	43,67

Sa chaleur de dissolution (1^{gr} dans 100^{gr} d'eau) a été trouvée de

$$-7^{Cal},98 \text{ et } 8^{Cal},07; \quad \text{moyenne } 8^{Cal},02.$$

Sa chaleur de formation à l'état dissous, par le mélange de $1^{éq}$ de soude et $2^{éq}$ d'acide dissous, est de $+13^{Cal},80$.

D'où, pour le sel solide :

$2C^4H^4O^6$ sol. $+$ $NaHO^2$ sol.
$= C^4H^3NaO^6, C^4H^4O^6$ sol. $+$ H^2O^2 sol........ $=+27^{Cal},52$

à partir du sel neutre on trouverait

$$27^{Cal},52 - 24^{Cal},64 = +2^{Cal},88$$

pour la combinaison du second équivalent d'acide.

Glycolate neutre d'ammoniaque. — On a signalé seulement l'existence d'un glycolate acide d'ammoniaque; c'est en effet un sel acide qui cristallise lorsqu'on évapore un mélange d'acide et d'ammoniaque dissous à équivalents égaux; la moitié de l'ammoniaque étant éliminée pendant l'évaporation.

J'ai pu obtenir le sel neutre en employant le procédé imaginé par M. Berthelot pour préparer l'acétate neutre d'ammoniaque et divers autres, la saturation à froid par un courant de gaz ammoniac d'une dissolution très concentrée d'acide. Le liquide est abandonné sous une cloche remplie de gaz ammoniac sec, en présence d'un excès de chaux vive. Au bout de plusieurs jours, il se dépose de grands cristaux incolores formés de glycolate neutre d'ammoniaque. Ce sel est très hygroscopique et difficile à dessécher complètement. Il retient constamment 3 à 4 pour 100 d'eau; on en a tenu compte en supposant que cette petite quantité d'eau était retenue mécaniquement et non combinée.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3(AzH^4)O^6$.	Calculé pour $C^4H^3(AzH^4)O^6+\frac{1}{2}HO$.
AzH^3......	17,56 17,47 17,67	18,28	17,43
C..........	24,17	25,81	24,61
H.........	7,72	7,53	7,70

Sa chaleur de dissolution (1 partie dans 100 parties d'eau) est de $-3^{Cal},23$ (2 expériences).

D'où l'on déduit, pour la chaleur de formation du sel neutre anhydre depuis

$C^4H^4O^6$ solide et AzH^3 gaz......... $+21^{Cal},51$

Glycolate acide d'ammoniaque. — On l'obtient en évaporant la dissolution du sel neutre; il forme de fines aiguilles flexibles, rappelant l'aspect de l'amiante.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3(AzH^4)O^6, C^4H^4O^6$.
AzH^3...........	10,20 / 9,99	10,06
Acide libre......	44,25	44,97

Sa chaleur de dissolution (1 partie dans 150 parties d'eau) a été trouvée de $-9^{Cal},66$ dans deux expériences. Sa chaleur de formation à l'état dissous est $+12^{Cal},43$.

D'où

$$2C^4H^4O^6 \text{ solide} + AzH^3 \text{ gaz} = C^4H^3(AzH^4)O^6, C^4H^4O^6 \text{ solide} \ldots\ldots + 25^{Cal},39$$

à partir du glycolate neutre on aurait

$$25,39 - 21,51 = +3^{Cal},88$$

pour la combinaison du second équivalent d'acide.

Glycolate de baryte. — Ce sel cristallise anhydre, en prismes clinorhombiques, réunis en étoiles par une de leurs bases, le sommet resté libre portant plusieurs modifications.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3BaO^6$.
BaO	52,92	53,33

Sa chaleur de dissolution (1 partie dans 60 parties d'eau) a été trouvée de $-2^{Cal},53$ et $-2^{Cal},54$; moyenne $-2^{Cal},54$. D'où pour la chaleur de formation du sel solide à partir de l'acide solide et de l'hydrate

$$BaHO^2 \text{ solide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 20^{Cal},22$$

Glycolate de strontiane. — J'ai préparé ce sel cristal-

lisé, anhydre, par évaporation de ses dissolutions. Je n'ai pas obtenu l'hydrate à 5HO signalé par Schreiber (¹).

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3SrO^6$.
SrO...............	43,50	43,58

Sa dissolution dans l'eau (1 partie de sel dans 100 parties d'eau) absorbe $-0^{Cal},60$ (3 expériences).

D'où l'on déduit pour la chaleur de formation du sel anhydre solide à partir de

$C^4H^4O^6$ solide et de $SrHO^2$ solide....... $+18^{Cal},08$

Glycolate de chaux. — Le glycolate de chaux qui se dépose par l'évaporation des dissolutions concentrées de ce sel est toujours hydraté. De plus, il forme des cristaux étoilés d'aspect gras, très volumineux, qui retiennent une très grande quantité d'eau, comme le ferait une éponge. Aussi est-il très difficile de déterminer le degré d'hydratation de ce composé. Les chimistes qui l'ont étudié lui ont attribué soit $2^{éq}$, soit $3^{éq}$, soit $4^{éq}$, soit $5^{éq}$ d'eau (²). Ces différences tiennent en partie à ce que la dessiccation à l'air ou dans le vide n'est qu'un moyen imparfait d'amener les sels à un état d'hydratation défini. J'ai cherché à aborder cette question par l'étude des chaleurs de dissolution. En laissant sécher à l'air sur du papier poreux le glycolate de chaux humide, j'ai obtenu avec plusieurs échantillons un composé paraissant homogène et présentant à peu près la composition de l'hydrate à 5HO.

(¹) *Journ. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, t. XIII, p. 437.

(²) Fahlberg, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1873, t. VII, p. 329. — Schulze, *Chem. Centr.*, 1862, p. 609. — Fittig, *Journ. f. prakt. Chem.*, 2ᵉ série, t. X, p. 271. — Crommydis, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 3. — Hölzer, *loc. cit.*

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3CaO^6, 5HO$.
CaO........	20,51 20,31 20,02 19,74	20,00
HO.........	33,30 32,00	32,14

Ce corps, dissous dans un grand excès d'eau (1 partie dans 100 parties d'eau), a donné $-3^{Cal},80$ et $-3^{Cal},99$; moyenne $-3^{Cal},90$.

En précipitant une dissolution saturée à froid par l'alcool à 90°, et laissant sécher les cristaux à l'air pendant plusieurs jours, on obtient l'hydrate à 3HO.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3CaO^6, 3HO$.
CaO........	22,69 23,31 22,97 23,25	22,96

La chaleur de dissolution est de $-3^{Cal},53$ (1 partie dans 100 parties d'eau; 2 expériences).

Je n'ai pu obtenir d'une manière constante aucun autre hydrate.

J'ai préparé le sel anhydre en chauffant à 110° les composés hydratés. Le sel anhydre absorbe en se dissolvant dans 100 parties d'eau $-0^{Cal},81$ (2 expériences).

D'après ces données, la chaleur de formation de l'hydrate à $3^{éq}$ d'eau serait $3,53-0,81$; soit : $+2^{Cal},72$, depuis l'eau liquide, et depuis l'eau solide $+0^{Cal},56$.

De même la chaleur de formation de l'hydrate à $5^{éq}$ d'eau serait 3,90 — 0,81 ; soit : + 3^{Cal},09, en partant de l'eau liquide; ou en partant de l'eau solide — 0^{Cal},51, c'est-à-dire négative comme il arrive pour quelques autres sels hydratés.

La transformation de l'hydrate à 3HO en hydrate à 5HO dégage

$$3,90 - 3,53 = + 0^{Cal},37,$$

ou depuis l'eau solide — 1^{Cal},07.

La grandeur et le signe de ces trois nombres, + 0,56, — 0,51 et — 1,07, explique comment ces hydrates peuvent se transformer facilement les uns dans les autres; suivant le mode de dessiccation employé, ou l'état hygrométrique de l'air, on peut obtenir l'un ou l'autre, ou des mélanges de ces corps et du sel anhydre.

Glycolate de magnésie. — Ce sel cristallise avec $2^{éq}$ d'eau. Desséché à 140°, il devient anhydre.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3MgO^6, 2HO$.
MgO...........	19,08	19,05
HO............	16,84	17,14

La chaleur de dissolution de l'hydrate (1 partie dans 100 parties d'eau) a été trouvée de

$$-0^{Cal},73 \text{ et } -0^{Cal},79 \text{; moyenne...} \quad -0^{Cal},76$$

Celle du sel anhydre (1 partie dans 100 parties d'eau) de

$$+2^{Cal},24 \text{ et } +2^{Cal},16 \text{; moyenne...} \quad +2^{Cal},20$$

D'où, pour la chaleur de formation de l'hydrate :

Depuis l'eau liquide........... + 2^{Cal},96
» solide............ + 1^{Cal},53

et pour la chaleur de formation du sel anhydre à partir de

$C^4H^4O^6$ et MgO solides....... $+9^{Cal},46$

Glycolate de zinc. — Ce composé cristallise avec $2^{éq}$ d'eau.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3ZnO^6, 2HO$.
ZnO	32,71	32,33
HO	14,81	14,34

J'ai trouvé, de la même manière que pour les sels précédents :

Chaleur de dissolution de l'hydrate (1 partie dans 100 parties d'eau)............................... $-2^{Cal},03$
Chaleur de dissolution du sel anhydre (1 partie dans 100 parties d'eau)............................... $-0^{Cal},33$

D'où, pour la chaleur de formation de l'hydrate :

A partir de l'eau liquide........... $+2^{Cal},36$
» solide............ $+0^{Cal},92$

et pour la chaleur de formation du sel anhydre depuis

$C^4H^4O^6$ et ZnO solide............ $+7^{Cal},99$

Glycolate de plomb. — Ce sel retient souvent un peu d'eau en cristallisant à froid de ses dissolutions saturées.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3PbO^6 + \frac{1}{2}HO$.	Calculé pour $C^4H^3PbO^6$.
Pb......	56,89 56,81 57,03	57,02	57,98
HO.....	1,73 1,88	1,65	»

Cependant cette petite quantité d'eau n'est pas combinée ; je m'en suis assuré en dissolvant séparément dans l'eau les cristaux ainsi obtenus, et le sel desséché à 130°. En considérant l'eau comme retenue mécaniquement par les cristaux, j'ai trouvé pour 1 partie du sel dans 100 parties d'eau :

$$\left.\begin{array}{lll} -2^{Cal},93, & -2^{Cal},78, & -2^{Cal},85 \\ -3^{Cal},00, & -2^{Cal},90, & -2^{Cal},78 \end{array}\right\} \text{moyenne} \ldots\ldots \quad -2^{Cal},87.$$

On en déduit, pour la chaleur de formation du sel depuis

$C^4H^4O^6$ et PbO solide............... $+8^{Cal},38$

Glycolate de cuivre. — Ce composé s'obtient en petits cristaux bleus anhydres.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3CuO^6$.
Cu	29,20	29,71
HO	0,57	0,0

La chaleur de dissolution (1 partie dans 200 parties d'eau) a été trouvée de — $0^{Cal},81$ dans deux expériences

D'où, pour la chaleur de formation de ce composé à partir de

$C^4H^4O^6$ solide et CuO............... $+6^{Cal},37$

On peut résumer les résultats qui précèdent en un Tableau qui permet de rendre compte des relations de l'acide glycolique avec les deux acides les plus voisins, l'acide acétique et l'acide oxalique.

		KO.	NaO.	AzH^3.	BaO.	SrO.	CaO.	MgO.	ZnO.	CuO.	PbO.
État dissous.	Acide acétique......	13,30	13,30	12,00	13,40	13,30	13,40		8,90	6,20	6,50
	Acide glycolique....	13,74	13,60	12,23	13,90	14,0	13,90	13,71	10,40	7,61	7,55
	Acide oxalique.....	14,30	14,30	12,70	16,70 (1)	17,60	18,50		12,50		12,80
État solide.	Acide acétique......	21,90	18,30	18,50 (2)	15,20	14,70	10,60		3,30	4,30	5,10
	Acide glycolique....	26,52	24,64	21,51 (2)	20,22	18,08	13,49	9,46	7,99	6,31	8,41
	Acide oxalique......	29,40	26,50	24,40 (2)	20,80	21,30	18,90		11,50		13,10

(1) Les oxalates autres que les oxalates alcalins sont précipités.

Les nombres relatifs aux acétates et aux oxalates sont empruntés aux Tableaux publiés par M. Berthelot (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 365 et suiv.)

(2) Rapportées à l'acide solide et à AzH^3 gaz.

On voit que les glycolates donnent constamment des nombres intermédiaires entre ceux des acétates et ceux des oxalates correspondants, comme on pouvait le prévoir d'après les propriétés chimiques connues des trois acides, et les quantités d'oxygène qu'ils contiennent.

Dans le but de préciser davantage ces analogies et ces différences, j'ai entrepris l'étude thermique des dilutions successives des glycolates alcalins, et de l'influence d'un excès d'acide et d'un excès de base.

4. — Action de l'eau sur les glycolates alcalins neutres.

Les sels alcalins formés par les acides forts résistent à l'action de l'eau, beaucoup plus que ceux des acides faibles qui sont presque complètement décomposés par une addition d'eau suffisante ([1]). J'ai opéré sur le glycolate de soude neutre.

Les chaleurs de dilution de la soude étant connues ([2]), j'ai dû mesurer préalablement celles de l'acide glycolique et celles du glycolate de soude.

Acide glycolique.

Composition des liqueurs primitives.	Liqueurs finales.	Chaleurs dégagées.
		Cal
$C^4H^4O^6 + 5,5\,H^2O^2$.....	$C^4H^4O^6 + 110\,H^2O^2$	$-0,273$
» $+11$ »	»	$-0,144$
» $+22$ »	»	$-0,088$
» $+44$ »	»	$-0,045$
» $+88$ »	»	$-0,022$

En désignant par n le nombre de H^2O^2 primitivement unis à l'acide, on peut représenter ces résultats par la formule

$$Q = -\,0,012 - \frac{1,452}{n}.$$

([1]) *Mécanique chimique*, t. II, p. 196 et suiv.
([2]) *Mécanique chimique*, t. I, p. 401.

A partir de 18 à 20 H^2O^2 jusqu'à 110 H^2O^2, la formule suivante :

$$Q = -\frac{1,93}{n},$$

suffit pour indiquer les dilutions successives de ces liqueurs ; elle représente une hyperbole équilatère, ce qui montre que les quantités de chaleur absorbées sont inversement proportionnelles aux quantités d'eau primitivement unies à l'acide.

Glycolate de soude.

Composition des liqueurs primitives.	Liqueurs finales.	Chaleurs dégagées.
		Cal
$C^4H^3NaO^6 + 11H^2O^2$ ..	$C^4H^3NaO^6 + 220H^2O^2$	−0,890
» 22 » ..	»	−0,626
» 44 » ..	»	−0,317
» 88 » ..	»	−0,087
» 110 » ..	»	−0,047

La formule suivante représente assez bien le phénomène :

$$Q = +0,213 - \frac{33,652}{n + 19,515}.$$

Au delà de 110 H^2O^2 pour l'acide, et de 220 H^2O^2 pour le sel, une dilution plus grande ne produit plus aucun effet thermique appréciable.

Ces données étant acquises, on peut calculer la chaleur de formation du glycolate de soude neutre à une concentration quelconque au moyen de la formule générale indiquée par M. Berthelot.

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta').$$

Ainsi, pour la réaction

$$(C^4H^4O^6 + 5,5H^2O^2) + (NaHO^2 + 5,5H^2O^2)$$
$$= C^4H^3NaO^6 + 13H^2O^2,$$

qui correspond presque à une dissolution saturée à froid de glycolate de soude, on aurait

$$N' = +13^{\text{Cal}},60,$$
$$\Delta = -0,82,$$
$$\delta = -0,27,$$
$$\delta' = +0,18;$$

d'où

$$N = +14^{\text{Cal}},33,$$

tandis que la chaleur de neutralisation en présence de $220 H^2O^2$ est de $+13^{\text{Cal}},60$. La différence $+0,73$ mesure l'action décomposante de l'eau sur le sel neutre; elle est faible, comme il arrive pour les sels des acides forts. On trouverait en effet des nombres du même ordre de grandeur pour les sels de soude des acides sulfurique ou oxalique.

Ces résultats s'accordent donc avec les conclusions de mes premières expériences, qui font placer l'acide glycolique entre les acides oxalique et acétique, ce dernier étant à la limite des acides forts et des acides faibles.

5. — Influence d'un excès d'acide.

J'ai opéré également avec le glycolate de soude, d'abord en liqueurs étendues, puis en liqueurs concentrées :

1° En liqueurs étendues :

		Soit pour $1^{\text{éq}}$ d'acide.
	Cal	
$H^3NaO^6(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + 2C^4H^4O^6(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}})$ dégage....	$+0,38$	
H^3NaO^6 » $+ C^4H^4O^6$ » »	$+0,20$	
H^3NaO^6 » $+ \frac{1}{2}C^4H^4O^6$ » »	$+0,14$	$+0^{\text{Cal}},28$
H^3NaO^6 » $+ \frac{1}{10}C^4H^4O^6$ » »	$+0,05$	$+0^{\text{Cal}},50$

de même pour le sel ammoniacal

$$C^4H^3(AzH^4)O^6(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + C^4H^4O^6(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) \text{ dégage. } +0^{\text{Cal}},21$$

Indépendamment du phénomène thermique positif sur

lequel je reviendrai plus loin, on remarque ici un fait signalé par M. Berthelot dans ses recherches sur les sels des acides gras [1] : une petite quantité d'acide agissant sur un grand excès relatif du sel neutre donne tout d'abord naissance à la dose presque entière de sel acide qui peut subsister en présence de la masse d'eau employée. Il y a là une analogie avec les phénomènes des équilibres éthérés, l'action chimique tendant à devenir proportionnelle à la plus petite des masses, lorsque celle-ci devient relativement très petite.

2° En liqueurs concentrées :

	Cal
$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + \frac{1}{2}C^4H^4O^6, 11H^2O^2$ dégage......	+0,286
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau dégage.	—0,460
» » 2 » » » .	—0,703
» » 4 » » » .	—0,922
» » à $200H^2O^2$ » » » .	—1,107
$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + C^4H^4O^6, 11H^2O^2$ dégage.......	+0,464
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau dégage.	—0,578
» » 2 » » » .	—0,966
» » 4 » » » .	—1,114
» » à $200H^2O^2$ » » » .	—1,334
$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + 2C^4H^4O^6, 11H^2O^2$, dégage.....	+0,668
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau dégage.	—0,713
» » 2 » » » .	—1,005
» » 4 » » » .	—1,268
» » à $200H^2O^2$ » » » .	—1,538

Déjà dans son étude sur les sels alcalins des acides gras volatils, M. Berthelot avait signalé la formation d'une petite quantité de sel acide qui prendrait naissance dans les dissolutions par addition d'un excès d'acide. Ici la production du composé de cet ordre est manifeste même en liqueurs très étendues. J'ai d'ailleurs fait connaître la chaleur de formation de deux de ces corps qu'on peut isoler

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 254.

à l'état solide, les sels de soude et d'ammoniaque. Ces sels acides deviennent plus stables à mesure que la concentration augmente; ainsi les dégagements de chaleur observés en liqueurs concentrées sont à peu près doubles des nombres trouvés en dissolutions étendues.

On a vu plus haut que la transformation du sel neutre en sel acide à l'état solide dégage $+2^{Cal},88$ pour le sel de soude et $+3^{Cal},88$ pour le sel d'ammoniaque; aussi les dégagements de chaleur obtenus en liqueurs étendues sont-ils faibles : $+0,20$ et $+0,21$, soit $\frac{1}{30}$ ou $\frac{1}{40}$ de la quantité correspondant au sel solide. Ce fait indique que ces combinaisons acides sont beaucoup plus altérables que les sels neutres. En effet, pour ces derniers on a pour le sel de soude

A l'état solide	$+24^{Cal},64$
En dissolutions étendues	$+13^{Cal},60$

et pour le sel ammoniacal $+21^{Cal},51$ et $+12^{Cal},23$, c'est-à-dire que la chaleur de neutralisation en liqueurs étendues surpasse la moitié de la chaleur de combinaison à l'état solide.

Pour la même raison, l'effet produit par la dilution des liqueurs est beaucoup plus marqué pour les sels acides que pour les sels neutres; ainsi, pour le sel acide de soude, le passage de la liqueur à $22H^2O^2$ à la liqueur à 300° H^2O^2 abaisse la chaleur dégagée de $+0,464$ à $+0,200$; elle diminue de moitié; pour le sel neutre on a seulement une variation de $+14^{Cal},33$ à $+13^{Cal},60$, soit $-0^{Cal},73$ ou $\frac{1}{20}$ environ.

Les résultats obtenus dans l'étude des dilutions successives du glycolate acide de soude permettent de contrôler les expériences faites sur les dilutions de l'acide et du sel neutre. On verra par cette comparaison de quel ordre est la grandeur des erreurs d'expériences de ce genre.

La chaleur dégagée dans la réaction

$$C^4H^3NaO^6,\ 11H^2O^2 + C^4H^4O^6,\ 11H^2O^2$$

est $+\ 0^{Cal},464$. Si la combinaison acide formée était complètement décomposée par une addition d'eau considérable, la formule générale

$$N' - N = \Delta - (\delta + \delta')$$

permet de calculer la valeur de l'absorption de chaleur. Elle serait égale à :

	$-\ 0^{Cal},890$	absorbé par la dilution de $C^4H^3NaO^6,\ 11H^2O^2$
	$-\ 0^{Cal},144$	» » de $C^4H^4O^6,\ 11H^2O^2$
	$-\ 0^{Cal},464$	dû à la combinaison en liqueurs concentrées, combinaison que l'on suppose complètement détruite.
Total.	$-\ 1^{Cal},498$	

Or l'expérience donne $-\ 1^{Cal},334$ (1). La différence $+\ 0^{Cal},164$ représente la chaleur dégagée en liqueurs étendues.

Or on a trouvé directement $+\ 0^{Cal},200$, ce qui concorde sensiblement.

6. — Influence d'un excès de base.

1° En liqueurs étendues :

					Cal	Soi pour de ba
$C^4H^3NaO^6$ ($1^{éq} = 4^{lit}$)	+	$2NaO$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)	dégage...		$+\ 1,01$....	
$C^4H^3NaO^6$ »	+	NaO »	»	...	$+\ 0,78$....	
$C^4H^3NaO^6$ »	+	$\frac{1}{2}NaO$ »	»	...	$+\ 0,56$....	$+\ 1^{Ca}$
$C^4H^3NaO^6$ »	+	$\frac{1}{10}NaO$ »	»	...	$+\ 0,38$....	$+\ 3^{Ca}$

de même pour le sel ammoniacal

$C^4H^3(AzH^4)O^6$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) + AzH^3 ($1^{éq} = 2^{lit}$) dégage. $+\ 0^{Cal},25$

(1) Ce nombre, étant déduit de quatre déterminations successives, est affecté des erreurs d'expériences correspondantes.

pour le sel de potasse (à + 16°) :

$C^4H^3KO^6 (1^{éq} = 4^{lit}) + KO (1^{éq} = 2^{lit})$ .... $+ 0^{Cal},46$

et pour le sel de baryte (à + 16°) :

$C^4H^3BaO^6 (1^{éq} = 8^{lit}) + BaO (1^{éq} = 6^{lit})$ .... $+ 0^{Cal},15$

2° En liqueurs concentrées :

$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + \frac{1}{2}NaHO^2, 11H^2O^2$ dégage ..... $+ 1^{Cal},054$

	Cal
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau	—0,575
» » 2 » »	—0,890
» » 4 » »	—1,197
» » à 200 H^2O^2	—1,572

$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + NaHO^2, 11H^2O^2$ dégage...... $+ 1^{Cal},370$

	Cal
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau	—0,765
» » 2 » »	—1,208
» » 4 » »	—1,640
» » à 200 H^2O^2	—2,206

$C^4H^3NaO^6, 11H^2O^2 + 2NaHO^2, 11H^2O^2$ dégage..... $+ 1^{Cal},697$

	Cal
Ce liquide étendu de 1 fois son volume d'eau	—0,888
» » 2 » »	—1,470
» » 4 » »	—2,050
» » à 200 H^2O^2	—2,736

L'examen des nombres obtenus en liqueurs étendues conduit à la même conclusion que pour le sel acide relativement à l'influence d'une petite quantité de base en excès.

Mais ici il y a plus : tandis que pour les acides gras à fonction simple, tels que l'acide acétique et ses homologues, M. Berthelot avait montré que l'acide dégageait plus de chaleur que la base, nous trouvons pour l'acide glycolique un résultat inverse. Ce fait tient à la fonction alcoolique de l'acide glycolique.

Lorsqu'on ajoute à de l'acétate de soude neutre une pe-

tite quantité de base ou d'acide en excès, le dégagement de chaleur observé s'explique de la manière suivante :

Un excès de base a pour effet de reconstituer une portion du sel neutre que l'action de l'eau avait séparé en acide et base libre; aussi cet effet se produit déjà pour une très petite quantité de base, et n'augmente pas sensiblement si l'on en ajoute davantage.

Un excès d'acide produit le même résultat; cependant, s'il agissait de la même manière, l'acide devrait dégager autant de chaleur que la base. Or l'expérience prouve que la chaleur dégagée est plus considérable, et de plus qu'elle croît avec la quantité d'acide. Ce fait correspond à la formation de sels acides, comme je l'ai rappelé plus haut.

Pour le glycolate de soude, nous retrouvons les mêmes phénomènes lorsqu'on ajoute un excès d'acide, ce qui s'explique aussi par l'existence des sels acides; mais, lorsqu'on fait agir un excès de base, on remarque que la chaleur dégagée croît avec les proportions relatives de base ajoutée, et qu'elle est constamment supérieure à celle qui correspond aux additions d'acide.

La soude agit donc ici d'une manière différente, précisément comme dans le cas du lactate de soude, du salicylate [1], etc., en formant, aux dépens de la fonction alcoolique de l'acide glycolique, un glycolate bibasique qui est à la fois sel ordinaire et alcoolate.

Dès lors, lorsque la soude concentrée (à $11H^2O^2$) a agi sur le glycolate de soude neutre (à $11H^2O^2$), en dégageant $+1^{Cal},370$, la liqueur étendue de beaucoup d'eau donne lieu à une absorption de chaleur de $-2^{Cal},206$, qui est due à la fois à la dilution du sel neutre ($-0^{Cal},73$), à la décomposition partielle du sel alcalin et à la dilution de la soude devenue libre.

---

(1) Voir *Mécan. chim.*, t. II, p. 269 et le Mémoire de M. Berthelot, *Ann. Phys. Chim.*, 4e série, t. XXIX, p. 319.

Ces résultats se prêtent d'ailleurs à des comparaisons et à des vérifications analogues à celles qui ont été indiquées précédemment.

Dans les expériences qui suivent, j'ai cherché à isoler à l'état solide un glycolate bibasique, pour mettre en évidence le caractère alcoolique de l'acide glycolique.

Toutes les déterminations que je viens de résumer ont été faites entre 8° et 10°, sauf les exceptions indiquées. Elles ont toujours été répétées au moins deux fois dans chaque cas, et les nombres publiés sont les moyennes de plusieurs expériences concordantes.

On a tenu compte, dans le calcul, de la densité et de la chaleur spécifique des liquides employés, toutes les fois que les dilutions étaient plus petites que $200H^2O^2$.

II. — Combinaisons alcooliques.

En faisant agir le sodium sur le lactate de soude anhydre chauffé à 130°, Wislicenus (1) avait obtenu un mélange de lactate neutre et de lactate bibasique. Cette matière était jaune, dure, déliquescente, décomposable par l'eau, et se transformait rapidement à l'air en carbonate.

Cependant les lactates bibasiques n'ont été qu'entrevus dans ces expériences, qui ne permettaient pas de les isoler à l'état de pureté.

J'ai pensé que les composés de cet ordre, se produisant en petite quantité avec dégagement de chaleur, même en liqueurs étendues, se sépareraient à l'état solide par le simple mélange de deux dissolutions de glycolate neutre et de soude caustique très concentrées.

Pour préparer le glycolate de soude bibasique, on fait une dissolution légèrement sursaturée de glycolate neutre de soude anhydre, en employant pour 100gr de sel 110gr à 120gr d'eau tiède, et laissant refroidir. On y ajoute une

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXV, p. 49.

dissolution sirupeuse de soude caustique (donnant des cristaux d'hydrate), de manière qu'il y ait en présence $2^{éq}$ de soude pour $1^{éq}$ de sel neutre.

On expose la liqueur sous une cloche dans le vide sec. Au bout de huit ou dix jours, des cristaux incolores se déposent; on les recueille rapidement avant qu'ils aient envahi toute la masse, et on les fait sécher à l'abri de l'air sur des plaques de porcelaine poreuses qui absorbent les eaux mères.

Le corps obtenu est cristallisé en petites aiguilles, et très déliquescent.

Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4HNa(NaHO^2)O^4+4HO$.
NaO totale	39,63	39,74
NaO libre (évaluée par un titrage alcalimétrique)	19,97	19,87
HO (éliminée à 180° dans un courant d'hydrogène sec)	22,36	23,07

Cette substance a été dissoute dans l'eau, de manière que $1^{éq}$ occupe 6^{lit} de liquide, soit 1^{gr} dans 40^{gr} d'eau. On a obtenu $-0^{Cal},36$, dans deux expériences à $+20°$ pour la chaleur de dissolution de $1^{éq}$.

La liqueur additionnée d'une quantité d'acide sulfurique ($1^{éq} = 2^{lit}$), capable de saturer la moitié de la soude totale, a donné

$$+15^{Cal},55 \text{ et } +15^{Cal},17; \quad \text{moyenne } +15^{Cal},36$$

à $+20°$.

On devrait avoir

$$+15^{Cal},85\,(^1) - 0^{Cal},71\,(^2) = +15^{Cal},14.$$

(1) Chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude à $+20°$.

(2) Action de $1^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate neutre à la même température.

Enfin on a ajouté au liquide obtenu une nouvelle portion d'acide égale à la première, ce qui a donné $+2^{Cal},19$. La théorie indique

$$+15^{Cal},85 - 13^{Cal},55\,(^1) = +2^{Cal},30.$$

Ces deux dernières expériences prouvent que la dissolution contient bien du glycolate de soude bibasique, et servent de contrôle à l'analyse.

Connaissant la chaleur de dissolution de ce composé, on peut, au moyen des données déjà connues, calculer sa chaleur de formation à partir de la soude hydratée et de l'acide glycolique, tous deux solides, par les cycles suivants :

$2NaHO^2$ sol. + $C^4H^4O^6$ sol. = $C^4H(NaHO^2)NaO^4, 4HO$ sol.	x
$C^4H(NaHO^2)NaO^4$ sol. + Aq = sel dissous	$-0,36$
$2NaHO^2$ sol. + Aq = $2^{éq}$ soude étendue	$+19,56$
$C^4H^4O^6$ sol. + Aq = acide étendu	$-2,76$
$2^{éq}$ soude étendue + $1^{éq}$ acide étendu = sel dissous	$+14,31$

d'où

$$x = +31^{Cal},42.$$

Ce corps séché à 180° dans un courant d'hydrogène devient anhydre. Dans cet état, sa chaleur de dissolution (1^{gr} dans 50^{gr} d'eau) a été trouvée de

$$+9^{Cal},21 \text{ et } +9^{Cal},15 \text{ ; moyenne } +9^{Cal},18$$

à + 20°.

La dissolution du sel anhydre a été additionnée, comme précédemment, de $2^{éq}$ d'acide sulfurique, successivement. On a obtenu ainsi

$$+15^{Cal},41, \ +15^{Cal},17 \quad \text{et} \quad +2^{Cal},20, \ +2^{Cal},18$$

au lieu de

$$+15^{Cal},14 \quad \text{et} \quad +2^{Cal},30.$$

---

(1) Chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude à + 20°.

On déduit de ce nombre, pour le sel anhydre :

$2NaHO^2$ sol. + $C^4H^4O^6$ sol.
 = $C^4H(NaHO^2)NaO^4$ sol. + $2H^2O^2$ sol.. ..... = + $24^{Cal},79$

ou, en partant de la soude anhydre,

$2NaO$ sol. + $C^4H^4O^6$ sol.
 = $C^4H(NaHO^2)NaO^4$ sol. + H^2O^2 sol........... + $58^{Cal},92$

Or on a trouvé précédemment

$NaHO^2$ sol. + $C^4H^4O^6$ sol.
 = $C^4H^3NaO^6$ sol. + H^2O^2 sol.................... + $24^{Cal},64$

d'où

$C^4H^3NaO^6$ sol. + $NaHO^2$ sol.
 = $C^4H(NaHO^2)NaO^4$ sol. + H^2O^2 sol............ + $0^{Cal},15$

Ce dernier nombre est sensiblement nul, ce qui explique que le sel bibasique ne se dépose pas à l'état anhydre; au contraire, la formation du sel hydraté donne

$$+31^{Cal},42 - 24^{Cal},79 = +6^{Cal},63.$$

Cette circonstance fait également comprendre comment le mélange des dissolutions même très étendues dégage de la chaleur (+ $0^{Cal},78$ à 10°, + $0^{Cal},71$ à 20°), bien que la formation du sel anhydre n'en produise point, le composé existant dans les liqueurs à l'état d'hydrate.

Enfin, si l'on considère la chaleur dégagée par la formation du sel bibasique au moyen du sel neutre et de la soude anhydre, on trouve

$C^4H^3NaO^6$ sol. + NaO sol.
 = $C^4H(NaHO^2)NaO^4$ sol. + HO sol............. + $17^{Cal},27$

Ce nombre représente précisément la chaleur d'hydratation de la soude

H^2O^2 sol. + NaO sol. = $NaHO^2$ sol. + HO sol....... + $17^{Cal},10$

d'après M. Békétoff.

De plus, j'ai déterminé la chaleur de formation de l'al-

coolate de soude, qui, rapportée aux composants analogues pris dans des états comparables, est

$C^4H^6O^2$ liq. + NaO sol.
 = $C^4H^5NaO^2$ sol. + HO sol .... +17^Cal,35

Ces trois nombres sont identiques, dans les limites des erreurs d'expériences. Ce rapprochement tend à assimiler, au point de vue de l'énergie développée dans la combinaison, les glycolates bibasiques aux hydrates et aux alcoolates, et démontre nettement le caractère alcoolique de la seconde fonction de l'acide glycolique.

III. — Glycolide, sa transformation en acide glycolique.

En 1854, Dessaignes [1] obtint par la distillation sèche de l'acide tartronique un corps blanc que l'eau et l'acide carbonique entraînaient avec eux, et qui se déposait dans le col de la cornue. Cette matière lavée à l'eau froide fut considérée comme un produit de déshydratation de l'acide glycolique, et formulée $C^4H^2O^4$. Au contact prolongé de l'eau, même à froid, elle fixe de nouveau H^2O^2 et permet de produire l'acide glycolique.

Heintz [2] prépara le même corps par la distillation sèche de l'acide glycolique, et Kekulé [3] l'obtint en petite quantité par l'action de la chaleur sur le monochloracétate de soude hydraté.

Ces trois réactions se représentent par les équations suivantes :

$$C^4H^4O^{10} = C^4H^2O^4 + H^2O^2 + C^2O^4,$$
$$C^4H^4O^6 = C^4H^2O^4 + H^2O^2,$$
$$C^4H^2NaClO^4, H^2O^2 = C^4H^2O^4 + H^2O^2 + NaCl.$$

Dans chacune d'elles, en même temps qu'il y a produc-

(1) *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 44.
(2) *Ann. Chem. Phys.*, t. CXV, p. 458.
(3) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CV, p. 288.

tion de glycolide, il y a aussi élimination d'eau. Or le glycolide s'hydrate en présence de l'eau, lentement à froid, plus rapidement à chaud, pour donner soit de l'acide glycolique, soit des produits intermédiaires, tels que l'acide diglycolique ou l'acide glycolique anhydre de Fahlberg ([1]). Aussi se produit-il un équilibre entre ces corps à mesure que la décomposition se poursuit. Ce fait explique la faiblesse du rendement de ces procédés, commme l'ont indiqué MM. Norton et Tcherniak ([2]). En fait, la distillation sèche de l'acide glycolique (méthode de Heintz) ne fournit que 12 à 15 pour 100 de glycolide, au lieu de 76,32 pour 100 qui serait le rendement théorique.

Mais ce n'est pas tout; le glycolide reste souillé, même après les lavages, de ces produits intermédiaires entre le glycolide et l'acide glycolique, qu'on ne peut séparer du produit principal. Ces composés contiennent plus d'eau et moins de carbone que le glycolide, ce qui explique que les analyses du glycolide publiées par les auteurs précédents donnent toutes un déficit en carbone. Le corps obtenu par Dessaignes ne contenait que 40,40 pour 100 de carbone, au lieu de 41,37, même après fusion.

Enfin le point de fusion observé, voisin de 180°, est notablement inférieur au point de fusion du glycolide, 220°. et intermédiaire entre ce dernier et celui de l'anhydride glycolique de Fahlberg, 130°.

Ces faits démontrent la nécessité d'employer une réaction dans laquelle l'eau ne soit pas éliminée en même temps que le glycolide, telle que la méthode imaginée par MM. Norton et Tcherniak, c'est-à-dire la décomposition par la chaleur du monochloracétate de soude *anhydre*. Ce sel se scinde en glycolide et chlorure de sodium. Avec 95^{gr} d'acide monochloracétique, on obtient 45^{gr} de glyco-

([1]) *Journ. prakt. Chem.*, 2e série, t. VII, p. 329.
([2]) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1332.

lide, le rendement théorique étant 58gr. Ce procédé est donc très avantageux; de plus, la présence de l'eau ayant été évitée pendant l'opération, l'analyse donne des résultats conformes à la formule $C^4H^2O^4$.

Analyses.

	I.	II.
	gr	gr
Matières	0,4422	0,4025
CO^2	0,6703	0,6052
HO	0,1437	0,1300

soit, en centièmes,

	I.	II.	Calculé pour $C^4H^2O^4$.
C	41,31	41,01	41,37
H	3,61	3,58	3,45

Ce composé fond à 220°.

La dissolution du glycolide dans l'eau froide est très lente et incomplète, si bien qu'on peut éliminer tout le chlorure de sodium qu'il retient par l'eau froide, sans que les eaux du lavage deviennent sensiblement acides. Ce n'est qu'après plusieurs heures de contact, et par une agitation prolongée, qu'on peut en changer une dose notable en acide glycolique. Aussi ne pouvait-on songer à employer cette méthode pour mesurer la chaleur d'hydratation de ce corps.

Au contraire, en présence d'une dissolution de soude étendue ($1^{éq} = 2^{lit}$ ou $1^{éq} = 4^{lit}$), la transformation en glycolate de soude est complète en quelques minutes. Si l'on emploie le glycolide et la soude en proportions strictement équivalentes, la liqueur devient neutre, ce qui montre qu'il ne se forme pas d'acide diglycolique. J'ai vérifié également que la dissolution ne contenait pas d'oxalate. C'est cette réaction que j'ai utilisée.

J'ai obtenu à $+13^\circ$, pour $1^{éq}$ de glycolide :

$+11^{Cal},93$	
$+12,00$	
$+12,12$	moyenne...... $+11^{Cal},96$
$+11,94$	
$+11,84$	

Chaque fois on a constaté que la liqueur finale était neutre et la dissolution complète.

De plus, la composition du liquide obtenu a été vérifiée de la manière suivante :

Après les trois premières expériences, on a ajouté à la liqueur une quantité d'acide sulfurique ($1^{éq} = 2^{lit}$) équivalente au poids de soude employé. S'il ne s'est formé que de l'acide glycolique, et pas d'acide diglycolique, on doit avoir la différence entre la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique ($+15,90$) et la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide glycolique ($+13,60$), à la même température, soit $+2^{Cal},30$. Or on a trouvé

$$+2^{Cal},68, \quad +2^{Cal},68, \quad +2^{Cal},63.$$

Enfin, et comme nouveau contrôle, on a chauffé le liquide des deux dernières expériences, en vase clos, à 100°, pendant plusieurs heures ; on a ensuite, après refroidissement, ajouté de la même manière de l'acide sulfurique.

On a trouvé des nombres identiques aux précédents :

$$+2^{Cal},55, \quad +2^{Cal},55,$$

ce qui prouve que la réaction était immédiate et complète à froid, et qu'il ne s'était formé que de l'acide glycolique normal, comme l'indiquait d'ailleurs la neutralité de la liqueur finale.

Si j'insiste sur ces vérifications, c'est qu'il paraît suivre de là que le glycolide préparé par le procédé ci-dessus répond bien à l'anhydride acide et non à l'anhydride éthéré qui dériverait de la fonction alcoolique de l'acide

glycolique, et qui exigerait sans doute plus de temps pour sa transformation totale.

Connaissant la chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude et la chaleur de dissolution de l'acide glycolique, on peut, à l'aide du nombre précédent, calculer la chaleur d'hydratation du glycolide. On a

$C^4H^2O^4$ sol. + H^2O^2 liq. = $C^4H^4O^6$ sol..........	x
$C^4H^4O^6$ sol. + Aq = acide étendu	+ $2^{Cal},76$
Soude étendue + acide étendu = glycolate dissous.	+ $13^{Cal},60$
$C^4H^2O^4$ sol. + soude étendue = glycolate dissous.	+ $11^{Cal},96$

d'où l'on déduit

$C^4H^2O^4$ sol. + H^2O^2 liq. = $C^4H^4O^6$ sol	+ $1^{Cal},12$
$C^4H^2O^4$ sol. + H^2O^2 sol. = $C^4H^4O^6$ sol	− $0^{Cal},31$

On voit que la réaction calculée à partir de l'eau liquide est exothermique, comme on pouvait le prévoir, l'hydratation s'effectuant d'elle-même au contact de l'eau froide ; mais elle dégage peu de chaleur, comme le faisait supposer la lenteur de cette transformation.

Au contraire, à partir de l'eau solide, la réaction est endothermique.

Ces faits contrastent singulièrement avec la grande chaleur d'hydratation de la plupart des anhydrides, de l'acide sulfurique anhydre par exemple.

Néanmoins ils sont conformes aux analogies qui existent entre l'acide glycolique et l'acide carbonique. En effet, l'acide carbonique normal répondrait à la formule $C^2H^2O^6$; ce serait le premier terme d'une série homologue dont l'acide glycolique $C^4H^4O^6$ et l'acide lactique $C^6H^6O^6$ représentent les termes supérieurs. En fait, on obtient seulement l'acide anhydre C^2O^4, correspondant au glycolide $C^4H^2O^4$. Or M. Berthelot [1] a expliqué la non-existence de l'acide carbonique normal (sauf à l'état de traces dans

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 625.

les liqueurs), par cette considération que cet acide dissous devrait être formé depuis l'acide carbonique anhydre dissous avec une absorption de chaleur qui peut être évaluée à $- 2^{\text{Cal}},3$. Or nous constatons ici une absorption de chaleur pour l'hydratation du glycolide rapportée à l'état solide. D'après ces analogies, il est permis de prévoir que l'hydratation de l'anhydride lactique serait exothermique et dégagerait environ $+ 1^{\text{Cal}},5$ à $+ 2^{\text{Cal}},0$. Je me propose, en poursuivant ces études, de faire cette détermination.

IV. — Glyoxal ; sa transformation en acide glycolique ; ses combinaisons avec les bisulfites.

Le glyoxal est un isomère du glycolide qui peut également par l'action des bases se transformer en acide glycolique; sa fonction chimique est doublement aldéhydique, comme l'indique la formule $C^4H^2(O^2)(O^2)$. Il était intéressant de déterminer la chaleur de transformation de ce composé en acide glycolique et de la comparer au nombre obtenu précédemment pour le glycolide, cette réaction correspondant ici non plus à une simple hydratation, mais à un simple changement des deux fonctions :

$$C^4H^2(O^2-)(O^2-) + H^2O^2 = C^4H^2(H^2O^2)(O^4).$$

D'après les indications de Debus (¹), on obtient le glyoxal, en même temps que beaucoup d'autres composés, en oxydant l'alcool par l'acide nitrique. Le produit brut est évaporé à siccité au bain-marie, repris par l'eau et saturé par le carbonate de chaux; après filtration, on précipite les sels de chaux (glycolate et glyoxylate) par l'alcool, et l'on filtre de nouveau. Le résidu de l'évaporation des liquides alcooliques est une matière visqueuse, noirâtre, qui, en présence d'un excès de bisulfite de soude, fournit des cristaux de glyoxal-bisulfite de soude. Ce com-

(¹) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CII, p. 20.

posé, purifié par plusieurs cristallisations successives, est transformé par le chlorure de baryum en glyoxal bisulfite de baryte que l'on décompose par l'addition d'une quantité équivalente d'acide sulfurique. Le liquide filtré est évaporé ; il abandonne, d'après Debus, à 100°, l'acide sulfureux qu'il contient, et laisse un résidu de glyoxal.

La critique de ce procédé a été faite en partie par M. Lubavine ([1]) qui l'a beaucoup amélioré au point de vue du rendement en substituant l'aldéhyde à l'alcool; l'opération est conduite de la même manière.

Désirant préparer, pour les expériences thermiques que j'avais en vue, une centaine de grammes de glyoxal pur, j'ai essayé d'appliquer les méthodes précédentes, et j'ai été conduit aux observations suivantes :

1° L'oxydation de l'aldéhyde peut donner environ 100 pour 100 de l'aldéhyde anhydre employée en glyoxal-bisulfite de soude brut, ce qui correspond à un rendement de 22 pour 100 en glyoxal, soit en moyenne 8 fois plus que par le procédé de Debus ; mais, lorsqu'on purifie ce sel par des cristallisations successives, on en perd environ un tiers.

2° En transformant ce composé en glyoxal-bisulfite de baryte, on en perd encore à peu près un tiers; ainsi 284^{gr} de glyoxal-bisulfite de soude (1^{éq} en grammes), au lieu de fournir 402^{gr} de sel de baryte, n'en donne que 280^{gr} environ. Le rendement se trouve donc réduit à 10 pour 100 en glyoxal. Ces faits avaient déjà été indiqués en partie par M. Lubavine.

3° Lorsqu'on évapore la liqueur sulfureuse finale, qui occupe un volume considérable (le sel de baryte étant peu soluble), une portion de l'acide sulfureux s'oxyde, et l'acide sulfurique formé réagit, à mesure que le liquide se concentre, sur le glyoxal qui se colore de plus en plus. En

---

([1]) *Bull. Soc. chim. Saint-Pétersbourg*, mai 1875.

outre, une partie de l'acide sulfureux reste unie au glyoxal, même à la température du bain-marie, pour ne se dégager qu'au moment où la matière devient épaisse; encore cette élimination est-elle incomplète. Finalement, on obtient une masse visqueuse, brune, tout à fait impure. En chauffant davantage, elle devient à peu près solide, mais se colore beaucoup.

4° Il est impossible d'éviter cet inconvénient, soit en procédant par des précipitations incomplètes et successives de la baryte, soit en chassant dans le vide la plus grande partie de l'acide sulfureux.

Ces difficultés n'avaient pas échappé à l'observation des chimistes qui ont préparé ce corps. Debus les signale, en ajoutant que les propriétés du glyoxal font que sa préparation à l'état de pureté est une opération très difficile. M. Lubavine pense que personne n'a jamais eu le glyoxal pur, et que le procédé de préparation de ce corps n'est pas encore connu. Ce savant a toujours obtenu « une substance sirupeuse brunâtre », qui n'a pas été analysée, et, en chauffant davantage, un corps « solide, dur, brun, translucide ».

La seule analyse qui ait été publiée par Debus avait donné

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^2O^4$.
C	40,20	41,37
H	3,59	3,45

Il résulte de là que le glyoxal n'a jamais été préparé à l'état de pureté.

Cependant le grand intérêt qui s'attache à ce composé m'a déterminé à chercher un procédé qui permette de l'obtenir plus pur. Dans ce but, j'ai tenté de l'isoler sans passer par l'intermédiaire des composés de bisulfites, la présence de l'acide sulfureux dans la liqueur finale paraissant être la principale cause d'insuccès.

Lorsqu'on oxyde l'alcool par l'acide azotique, il se forme une quantité considérable d'éthers; les uns sont volatils et éliminés dans les évaporations, les autres peuvent se retrouver dans les dissolutions du glyoxal, quelques-uns étant solubles dans l'eau. De plus, lorsqu'on évapore les liquides alcooliques après la précipitation des sels de chaux par l'alcool, une portion du glyoxal s'éthérifie, de sorte que le résidu de cette évaporation contient une proportion notable de composés éthérés. De là la nécessité de faire agir le bisulfite de soude pour faire entrer le glyoxal dans une combinaison spéciale, cristallisée. Au contraire, lorsqu'on oxyde l'aldéhyde, ces éthers ne se forment pas, et le glyoxal est seulement mélangé d'acides oxalique, glycolique et glyoxylique, en petite quantité. J'ai pensé qu'on pourrait obtenir du glyoxal plus pur en éliminant successivement chacun de ces acides et en évitant l'emploi de l'alcool. L'acide oxalique peut être séparé par le carbonate de chaux, et les deux autres par l'acétate bibasique de plomb.

Pour réaliser ces conditions, on évapore à siccité au bain-marie le produit brut de l'action de l'acide azotique sur l'aldéhyde (procédé de M. Lubavine). Le résidu est repris par une petite quantité d'eau et saturé par le carbonate de chaux : on filtre. La liqueur, contenant du glycolate, du glyoxylate de chaux et du glyoxal, doit occuper un volume peu considérable (300^{cc} à 400^{cc} pour 200^{gr} d'aldéhyde). On précipite par une dissolution concentrée d'acétate bibasique de plomb en très léger excès ([1]), et l'on filtre. Le liquide ne contient plus que du glyoxal, de l'acétate de chaux et des traces d'acétate de plomb. On ajoute une dissolution d'acide oxalique en quantité juste suffisante

([1]) Un excès notable dissoudrait une portion des sels basiques de plomb. Il est indispensable d'opérer avec une dissolution contenant exactement $1^{éq}$ d'acide acétique pour $2^{éq}$ d'oxyde de plomb, le précipité étant un peu soluble dans l'acide acétique et dans l'acétate neutre.

pour précipiter la chaux, et l'on évapore au bain-marie pour chasser l'acide acétique.

Le produit ainsi obtenu est visqueux à chaud, mais complètement solide et très dur à froid; il adhère fortement aux parois du vase, et s'en détache en écailles transparentes, amorphes, absolument incolores. Dans cet état, le glyoxal retient encore beaucoup d'eau et un peu d'acide acétique; il est très soluble dans l'eau et déliquescent.

Dans les premiers essais, je chauffais ce composé, réduit en poudre fine, au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène sec, d'abord à 100° pendant plusieurs heures, puis en élevant progressivement la température, jusqu'à 160° et 180°. A la fin de l'opération, le produit se colorait un peu, en même temps qu'il se condensait, dans le col de la cornue, une petite quantité d'un liquide visqueux, acide.

L'analyse a donné :

	gr
Matière	0,2113
CO^2	0,3192
HO	0,0729

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^2O^4$.
C	41,20	41,37
H	3,83	3,45

Ce corps est amorphe, faiblement coloré en jaune brun, très dur, très difficilement soluble dans l'eau froide, bien que les dissolutions puissent être concentrées jusqu'à consistance sirupeuse sans précipitation. Ces dissolutions, même faites à froid, sont toujours un peu acides, mais la dose d'acide glycolique qu'elles contiennent augmente beaucoup, si elles sont faites à chaud. La présence de cet acide tient à deux causes :

1° Le glyoxal, retenant encore beaucoup d'eau à 100°,

peut, lorsqu'on élève la température, s'hydrater en partie et se transformer en acide glycolique. J'ai constaté que cette réaction est déjà sensible à froid, bien que très lente; à 100° et au delà elle devient plus rapide; à 150° cette transformation, en présence d'un grand excès d'eau, peut atteindre le tiers du glyoxal employé, en quelques heures.

2° Au voisinage de 160° à 180°, l'acide glycolique formé commence à se détruire; l'eau est éliminée et entraîne un peu d'acides glycolique et diglycolique; mais le produit de cette déshydratation est du glycolide et non du glyoxal. Ce fait explique pourquoi le composé obtenu à cette température a la composition théorique $C^4H^2O^4$; mais il contient une assez forte proportion de glycolide, qui, au contact de l'eau, reproduit de l'acide glycolique.

Cette difficulté est d'ailleurs commune à tous les procédés de préparation indiqués. Elle m'a conduit à renoncer à l'emploi du glyoxal chauffé à 160°-180°.

Il est préférable de dessécher ce composé dans le vide, sans dépasser la température de 110° à 120°. Dans ces conditions la matière reste incolore et contient beaucoup moins de glycolide. Néanmoins je n'ai pu l'obtenir absolument exempte de cette impureté, ni complètement anhydre.

L'analyse a donné, sur deux échantillons différents :

	I.	II.
	gr	gr
Matière	0,4065	0,3250
CO^2	0,5870	0,4818
HO	0,1490	0,1185

soit, en centièmes,

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^4H^2O^4$.
C	39,38	40,43	41,37
H	4,07	4,05	3,45

Ces résultats conduisent aux formules $C^4H^{2,48}O^{4,31}$ et

$C^4H^{2,40}O^{4,12}$. Ces corps contiennent donc de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau de plus que la formule $C^4H^2O^4$.

Cet excès d'eau n'est pas combiné, la dose d'acide glycolique formé par l'action de l'eau à froid étant presque nulle.

Ce composé est solide, incolore, peu déliquescent, très lentement soluble dans l'eau.

Le rendement en est de 18 pour 100 de l'aldéhyde anhydre employée; il est donc presque double de celui qu'on obtient par le procédé de M. Lubavine. En outre, le glyoxal ainsi préparé est beaucoup plus pur et incolore.

Ce produit pulvérisé se dissout dans les dissolutions alcalines étendues pour former des glycolates. J'ai utilisé cette réaction pour mesurer la chaleur dégagée dans la transformation du glyoxal en acide glycolique.

La dissolution de soude caustique employée contenant $1^{éq}$ dans 2^{lit}, j'ai constaté que, lorsqu'on fait réagir les deux corps à équivalents égaux, la combinaison est très lente, les dernières portions de glyoxal se dissolvant très difficilement. De plus, le titre alcalin de la liqueur finale (qui devrait être neutre) est beaucoup plus considérable que ne l'indique la petite quantité de glyoxal inattaqué, une portion de ce corps se dissolvant sans réagir sur la soude, ou pour former de l'acide diglycolique.

On obtient des résultats meilleurs en employant un excès de soude.

Avec $2^{éq}$ de soude pour $1^{éq}$ de glyoxal, la dissolution est assez rapide et complète; elle donne, à $+10^{\circ}$, $+17^{Cal},35$ pour $1^{éq}$ de glyoxal.

Avec $3^{éq}$ de soude j'ai trouvé $+18^{Cal},05$ et avec $4^{éq}$ $+18^{Cal},00$ à la même température.

On doit retrancher du premier de ces nombres $+0^{Cal},71$ qui représente l'action de $1^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate neutre; de même les nombres $+18^{Cal},05$ et $+18^{Cal},00$

doivent être diminués de $+1^{Cal},01$ (action de $2^{éq}$ ou $3^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate neutre). On trouve ainsi :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + NaO ét. = $C^4H^3NaO^6$ ét.
$= +16^{Cal},64 + 17^{Cal},04 + 16^{Cal},99$, moyenne ...... $+16^{Cal},89$

Connaissant la chaleur de dissolution de l'acide glycolique ($-2^{Cal},76$), et la chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude ($+13^{Cal},60$), on en déduit :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + H^2O^2 liq. = $C^4H^4O^6$ sol ..... $+6^{Cal},05$
$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + H^2O^2 sol. = $C^4H^4O^6$ sol.... $+4^{Cal},62$

On a vu plus haut que le glycolide avait donné pour la même réaction $+1^{Cal},12$ et $-0^{Cal},31$. On a donc pour la valeur thermique de la transformation du glyoxal en glycolide :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. = $C^4H^2O^4$ (glycolide) sol ..... $+4^{Cal},93$

nombre qui correspond au changement de fonction chimique du composé.

Les résultats qui précèdent ont été vérifiés par l'examen du liquide provenant de la dissolution du glyoxal dans la soude; cette liqueur a été additionnée successivement de plusieurs équivalents d'acide sulfurique étendu, et l'on a mesuré chaque fois la chaleur dégagée. Ces vérifications sont analogues à celles qui ont été décrites dans les expériences sur le glycolide; elles étaient ici d'autant plus nécessaires que le titre alcalin de cette dissolution a toujours été supérieur à celui qui correspondait à la transformation totale, sans doute à cause de la formation d'un peu d'acide diglycolique; il importait donc de se rendre compte de l'influence de cette cause d'erreur.

Premier liquide. — $1^{éq}$ de glyoxal et $2^{éq}$ de soude.

En ajoutant $1^{éq}$ d'acide sulfurique, on a trouvé, à $+12^{\circ}$ $+15^{Cal},92$. On devrait obtenir $+15^{Cal},90$ (chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude) $-0^{Cal},71$ (action de $1^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate) $= +15^{Cal},21$.

$C^4H^{2,40}O^{4,12}$. Ces corps contiennent donc de $\frac{1}{8}$ à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau de plus que la formule $C^4H^2O^4$.

Cet excès d'eau n'est pas combiné, la dose d'acide glycolique formé par l'action de l'eau à froid étant presque nulle.

Ce composé est solide, incolore, peu déliquescent, très lentement soluble dans l'eau.

Le rendement en est de 18 pour 100 de l'aldéhyde anhydre employée; il est donc presque double de celui qu'on obtient par le procédé de M. Lubavine. En outre, le glyoxal ainsi préparé est beaucoup plus pur et incolore.

Ce produit pulvérisé se dissout dans les dissolutions alcalines étendues pour former des glycolates. J'ai utilisé cette réaction pour mesurer la chaleur dégagée dans la transformation du glyoxal en acide glycolique.

La dissolution de soude caustique employée contenant $1^{éq}$ dans 2^{lit}, j'ai constaté que, lorsqu'on fait réagir les deux corps à équivalents égaux, la combinaison est très lente, les dernières portions de glyoxal se dissolvant très difficilement. De plus, le titre alcalin de la liqueur finale (qui devrait être neutre) est beaucoup plus considérable que ne l'indique la petite quantité de glyoxal inattaqué, une portion de ce corps se dissolvant sans réagir sur la soude, ou pour former de l'acide diglycolique.

On obtient des résultats meilleurs en employant un excès de soude.

Avec $2^{éq}$ de soude pour $1^{éq}$ de glyoxal, la dissolution est assez rapide et complète; elle donne, à $+10°$, $+17^{Cal},35$ pour $1^{éq}$ de glyoxal.

Avec $3^{éq}$ de soude j'ai trouvé $+18^{Cal},05$ et avec $4^{éq}$ $+18^{Cal},00$ à la même température.

On doit retrancher du premier de ces nombres $+0^{Cal},71$ qui représente l'action de $1^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate neutre; de même les nombres $+18^{Cal},05$ et $+18^{Cal},00$

doivent être diminués de $+1^{Cal},01$ (action de $2^{éq}$ ou $3^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate neutre). On trouve ainsi :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + NaO ét. = $C^4H^3NaO^6$ ét.
$= +16^{Cal},64 + 17^{Cal},04 + 16^{Cal},99$, moyenne ...... $+16^{Cal},89$

Connaissant la chaleur de dissolution de l'acide glycolique ($-2^{Cal},76$), et la chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude ($+13^{Cal},60$), on en déduit :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + H^2O^2 liq. = $C^4H^4O^6$ sol ..... $+6^{Cal},05$
$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + H^2O^2 sol. = $C^4H^4O^6$ sol.... $+4^{Cal},62$

On a vu plus haut que le glycolide avait donné pour la même réaction $+1^{Cal},12$ et $-0^{Cal},31$. On a donc pour la valeur thermique de la transformation du glyoxal en glycolide :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. = $C^4H^2O^4$ (glycolide) sol ..... $+4^{Cal},93$

nombre qui correspond au changement de fonction chimique du composé.

Les résultats qui précèdent ont été vérifiés par l'examen du liquide provenant de la dissolution du glyoxal dans la soude; cette liqueur a été additionnée successivement de plusieurs équivalents d'acide sulfurique étendu, et l'on a mesuré chaque fois la chaleur dégagée. Ces vérifications sont analogues à celles qui ont été décrites dans les expériences sur le glycolide; elles étaient ici d'autant plus nécessaires que le titre alcalin de cette dissolution a toujours été supérieur à celui qui correspondait à la transformation totale, sans doute à cause de la formation d'un peu d'acide diglycolique; il importait donc de se rendre compte de l'influence de cette cause d'erreur.

Premier liquide. — $1^{éq}$ de glyoxal et $2^{éq}$ de soude.

En ajoutant $1^{éq}$ d'acide sulfurique, on a trouvé, à $+12^{o}$ $+15^{Cal},92$. On devrait obtenir $+15^{Cal},90$ (chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude) $-0^{Cal},71$ (action de $1^{éq}$ de soude sur $1^{éq}$ de glycolate) $= +15^{Cal},21$.

Après cette addition, on a pris le titre alcalin de la liqueur qui aurait dû ne contenir que du glycolate et du sulfate neutres de soude ; on a trouvé ainsi $\frac{1}{10}$ d'équivalent de soude libre, ce qui indique la formation d'une dose correspondante d'acide diglycolique ou de glyoxal libre.

Un second équivalent d'acide sulfurique ajouté a donné $+2^{Cal},18$. On devrait avoir $+15^{Cal},90 - 13^{Cal},60$ (chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la soude) $= +2^{Cal},30$.

Deuxième liquide. — $1^{éq}$ de glyoxal et $3^{éq}$ de soude.

Un premier équivalent d'acide a donné $+15^{Cal},99$ au lieu de $+15^{Cal},90 - 0^{Cal},30$ (action de $1^{éq}$ de soude sur un mélange de $1^{éq}$ de glycolate neutre et $1^{éq}$ de soude étendus) $= +15^{Cal},60$; le second $+15^{Cal},58$ au lieu de $+15^{Cal},19$; le troisième $+2^{Cal},38$ au lieu de $+2^{Cal},30$. Le titre alcalin de la liqueur après la seconde addition d'acide indiquait la présence de $\frac{9}{100}$ d'équivalent de soude libre.

Troisième liquide. — $1^{éq}$ de glyoxal et $4^{éq}$ de soude.

Les deux premiers équivalents d'acide ont fourni

$$+15^{Cal},81$$

au lieu de $+15^{Cal},60$; le troisième $+15^{Cal},39$ au lieu de $+15^{Cal},19$. Le titre alcalin correspondait alors à $\frac{8}{100}$ d'équivalent de soude libre. Enfin un dernier équivalent d'acide ajouté a fourni $-2^{Cal},59$ au lieu de $+2^{Cal},30$.

La présence constante d'une certaine quantité de soude libre avant la dernière addition d'acide indique que le glyoxal se transforme en partie (de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{12}$) en acide diglycolique, ou bien qu'une portion reste inattaquée. Cette cause d'erreur est d'autant moindre que l'excès de soude employé est plus considérable ; dans tous les cas elle est toujours trop faible pour modifier le sens des résultats obtenus.

La transformation du glyoxal en glycolate de soude permet aussi d'obtenir la chaleur de dissolution du glyoxal,

donnée que l'on ne peut songer à déterminer directement à cause de la lenteur du phénomène.

Je l'ai mesurée en transformant le glyoxal dissous à froid (1^{gr} dans 60^{gr} d'eau) en glycolate de soude par addition d'un excès de soude, et comparant le nombre obtenu à celui que j'ai donné plus haut ($+16^{Cal},89$) pour la même réaction sur le glyoxal solide. J'ai trouvé ainsi $+18^{Cal},14$ à $+12°$; d'où :

$C^4H^2O^4$ (glyoxal) sol. + Aq = glyoxal dissous....... $-1^{Cal},25$

L'hydratation du glyoxal étant exothermique, on comprend qu'il se change en acide glycolique au contact de l'eau, même à froid, comme je l'ai vérifié; toutefois cette transformation est bien plus lente que celle du glycolide, bien que la chaleur dégagée soit plus considérable, sans doute à cause du changement de fonction chimique qui l'accompagne.

Ces faits permettent de se rendre compte des difficultés qu'on rencontre dans la préparation du glyoxal; après l'évaporation au bain-marie de ses dissolutions concentrées, ce corps retient encore beaucoup d'eau, et si on cherche à l'éliminer en élevant la température jusque vers 160° ou 180°, il se transforme en acide glycolique, en dégageant $+6^{Cal},05$; puis cet acide se déshydratant donne du glycolide et non du glyoxal dont la production absorberait $4^{Cal},93$ de plus; de sorte que le résultat final est la transformation d'une partie du glyoxal en glycolide avec dégagement de $+4^{Cal},93$. On doit donc, comme je l'ai indiqué, éviter de chauffer au delà de 120°, ce qui permet d'obtenir du glyoxal contenant encore un peu d'eau, mais presque complètement exempt de glycolide.

— Comme les autres aldéhydes, le glyoxal s'unit aux bisulfites des bases alcalines et alcalino-terreuses pour former des combinaisons cristallisées. Ces corps, d'après

les analyses de Debus, correspondent aux formules suivantes :

$$C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4) + 4HO,$$
$$C^4H^2O^4, 2(AzH^4O, S^2O^4),$$
$$C^4H^2O^4, 2(BaO, S^2O^4) + 7HO.$$

Dans chacun d'eux, le glyoxal est combiné à $2^{éq}$ de bisulfite, en raison de la double fonction aldéhydique de ce composé.

L'étude thermique de ce genre de combinaisons n'a encore été faite pour aucun aldéhyde; j'ai pensé qu'il y aurait intérêt à l'entreprendre, la formation de ces corps jouant un rôle important soit dans la recherche qualitative, soit dans la préparation des aldéhydes.

Glyoxal bisulfite de soude. — J'ai commencé ces recherches par le glyoxal bisulfite de soude, dont j'avais préparé plusieurs centaines de grammes.

Les analyses que Debus a publiées ayant porté sur tous les éléments, et son obtention à l'état de pureté ne présentant aucune difficulté, j'ai seulement dosé la soude dans les différents échantillons :

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO$.
NaO...........	21,83 21,57	21,83

Ce composé ne peut être obtenu anhydre; lorsqu'on le chauffe, soit à l'air, soit dans un courant d'hydrogène, ou d'acide sulfureux, au-dessus de 100°, il perd à la fois de l'eau et de l'acide sulfureux.

Sa chaleur de formation a été déterminée par trois méthodes différentes :

I. Le glyoxal bisulfite de soude cristallisé étant dissous dans l'eau ($1^{éq} = 284^{gr} = 14^{lit}$, soit 1^{gr} dans 50^{gr} d'eau), on ajoute $4^{éq}$ de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$). La combinaison se détruit en fournissant $4^{éq}$ de sulfite neutre de soude et $1^{éq}$ de glyoxal qui, en présence de l'excès de base, donne $1^{éq}$ de

glycolate de soude. Il reste $1^{éq}$ de soude libre. L'expérience a donné pour cette réaction les nombres $+34^{Cal},38$ et $+34^{Cal},48$ à $+11°,5$, pour $1^{éq}$ de glyoxal. La moyenne est $+34^{Cal},43$.

Cette quantité de chaleur se décompose de la manière suivante :

1° Séparation de la combinaison dissoute en glyoxal dissous et $2^{éq}$ de métasulfite de soude (NaO, S^2O^4) dissous, réaction qui donne $-x$;

2° Transformation de $2(NaO, S^2O^4)$ dissous en

$$4(NaO, SO^2)$$

dissous, qui dégage, d'après mes déterminations [1],

$$4 \times 15,10\,(^2) - 2 \times 16,65\,(^3), \text{ soit} \ldots\ldots\ldots \quad +27^{Cal},10$$

3° Transformation de $C^4H^4O^6$ dissous en glycolate de soude dissous en présence de $1^{éq}$ de base en excès. Cette valeur est de $+18^{Cal},70$ à cette température;

4° Action de $4^{éq}$ de NaO, SO^2 dissous sur $1^{éq}$ de glycolate de soude dissous, en présence de $1^{éq}$ de soude, qui donne $-0^{Cal},25$, d'après des expériences faites dans les mêmes conditions de concentration et de température.

Cette action est due sans doute à un équilibre qui se produit entre les deux acides unis à la soude, en présence d'une quantité d'eau croissante.

On en déduit

$$-x + 27,10 + 18,70 - 0,25 = +34,43,$$

d'où

$$x = +11^{Cal},12.$$

La combinaison du glyoxal dissous avec $2^{éq}$ de métasulfite dissous dégage donc

$$+11^{Cal},12 \text{ à } 11°,5 \text{ pour } 1^{éq} \text{ de glyoxal.}$$

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 738.

(2) Chaleur de neutralisation de $4SO^2(1^{éq} = 2^{lit})$ par $4NaO(1^{éq} = 2^{lit})$.

(3) Chaleur de neutralisation de $4SO^2(1^{éq} = 2^{lit})$ par $2NaO(1^{éq} = 2^{lit})$.

II. Le glyoxal dissous dans l'eau est additionné de $2^{éq}$ de métasulfite dissous (mêmes dilutions que les précédentes). La réaction n'est pas instantanée comme la première. Elle dure environ vingt minutes. On a trouvé ainsi $+10^{Cal},93$ à $+12^{o}$. En ajoutant au mélange $4^{éq}$ de soude, on revient à l'état final indiqué plus haut, ce qui donne $+34^{Cal},66$ à $+12^{o},5$. Ce résultat confirme les nombres précédents.

III. Le glyoxal dissous est additionné de $4^{éq}$ d'acide sulfureux ($1^{éq} = 32^{gr} = 2^{lit}$). Dans ces conditions, l'élévation de température est très lente, mais constante pendant quarante minutes environ. Cette circonstance nécessite des corrections considérables, et toujours un peu incertaines.

On doit aussi tenir compte de la dilution de l'acide sulfureux employé dans l'eau, qui sert de dissolvant au glyoxal. Toutes corrections faites, on trouve à $+12^{o},5$:

	Pour $1^{éq}$ de glyoxal.
	Cal
Après 1^{m}	$+ 0,54$
» 13^{m}	$+ 6,92$
» 40^{m}	$+11,24$

La température reste stationnaire à partir de ce moment. On ajoute alors $2^{éq}$ de soude pour revenir à l'état final :

$$C^4H^2O^4 \text{ dissous} + 2(NaO, S^2O^4) \text{ dissous},$$

ce qui donne $+32^{Cal},96$.

La somme $+32^{Cal},96 + 11,24 = +44^{Cal},20$, diminuée de la chaleur de neutralisation de $2NaO$ par $4SO^2$, soit $2 \times 16,65$ fournit, $+10^{Cal},90$, nombre identique aux précédents.

On remarque que la chaleur dégagée par l'addition des $2^{éq}$ de soude ($+32^{Cal},96$) est elle-même sensiblement égale à $2 \times 16,65$.

Il résulte de là qu'on peut prendre la moyenne entre

$+11^{Cal},12$ et $+10^{Cal},93$, soit $+11^{Cal},03$ pour la chaleur de formation du glyoxal bisulfite de soude dissous, à partir du glyoxal et du métasulfite dissous :

$C^4H^2O^4$ dissous $+ 2(NaO, S^2O^4)$ dissous
$= C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO$ dissous .... $+11^{Cal},03$

D'autre part, j'ai déterminé la chaleur de dissolution du glyoxal bisulfite de soude cristallisé. J'ai obtenu à $+12^{\circ}$ (1 partie du sel dans 50 parties d'eau) $-9^{Cal},66$ pour $1^{éq}$, dans deux expériences.

Ces données, à partir de celles que j'ai déterminées pour le métasulfite de soude ([1]), et à quelques autres de M. Berthelot, permettent de calculer la chaleur de formation de la combinaison solide. On a :

		Cal
Chaleur de dissolution de	$C^4H^2O^4$	$-$ 1,25
» »	$4SO^2$	$+$ 16,68
»	$2NaO$	$+$ 55,00
Le mélange des 3 dissolutions $= +11,03 + 2 \times 16,65$.		$+$ 44,33
Fusion de 4HO		$-$ 2,87
Séparation de la combinaison solide		$+$ 9,66

d'où

$C^4H^2O^4$ solide $+ 4SO^2$ gaz $+ 2NaO$ sol. $+ 4HO$ sol.
$= C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO$ solide .... $+121^{Cal},5$
A partir de 4HO liquide, on aurait .... $+124^{Cal},4$

On trouve de même, en partant du métasulfite,

$C^4H^2O^4$ solide $+ 2(NaO, S^2O^4)$ solide $+ 4HO$ solide
$= C^4H^2O^4, 2(NaO, S^2O^4), 4HO$ solide .... $+11^{Cal},33$
Depuis l'eau liquide .... $+14^{Cal},20$

Ces résultats expliquent la formation de ces combinaisons, et leur stabilité à l'état solide et à l'état dissous.

On a vu plus haut que l'acide sulfureux dissous ($4^{éq}$), ajouté à $1^{éq}$ de glyoxal dissous, dégage $+11^{Cal},24$, valeur égale à celle qui représente la chaleur de formation du

---

([1]) *Comptes rendus*, t. XCVIII, p. 738.

glyoxal bisulfite de soude dissous, dans les mêmes conditions de concentration. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant l'existence d'un acide glyoxal-disulfureux dont les glyoxal-bisulfites seraient les sels. Il aurait à l'état dissous une stabilité comparable à celle de son sel de soude, et sa neutralisation par cette base (2NaO) dégagerait presque la même quantité de chaleur ($+ 32^{Cal},96$) que la neutralisation de $2S^2O^4$ par 2NaO ($+ 16^{Cal},65 \times 2$). On a souvent supposé, mais sans preuve, que des composés de cet ordre prenaient naissance dans ces conditions, pour expliquer la constitution des aldéhydes sulfites. On ne peut isoler ces corps dans un état défini ni par évaporation de leurs dissolutions, ni par l'action du froid, de la compression ou de la détente, comme je l'ai vérifié pour plusieurs aldéhydes. On voit que les procédés thermiques démontrent nettement leur existence réelle.

La stabilité de cet acide est telle, qu'il persiste dans ses dissolutions, même à la température du bain-marie. Lorsqu'on les évapore à 100° (préparation du glyoxal par le procédé de Debus), une portion seulement de l'acide sulfureux est éliminée; puis ce premier phénomène s'arrête, jusqu'à ce que le liquide, réduit à un faible volume, devienne visqueux; à ce moment, et probablement par suite d'une polymérisation, il se produit brusquement un dégagement très abondant d'acide sulfureux; en même temps, la masse, jusque-là incolore, brunit de plus en plus. Cette dernière réaction montre que la décomposition de l'acide glyoxal-disulfureux n'est pas, comme on l'admettait, un simple dédoublement en acide sulfureux et glyoxal. Elle contribue à rendre le glyoxal obtenu par cette méthode très impur. C'est en faisant cette observation que j'ai été conduit, au début de ces expériences, à chercher un procédé de préparation de ce corps, où l'on évite de passer par l'intermédiaire des glyoxal-bisulfites.

Glyoxal bisulfite de potasse. — Ce composé n'a pas été

préparé par Debus; il s'obtient, comme le sel de soude correspondant, en agitant le glyoxal solide ou en dissolution sirupeuse avec un excès d'une dissolution concentrée de bisulfite de potasse.

Le précipité est recueilli, séché rapidement et purifié par deux dissolutions successives dans l'eau bouillante et cristallisations.

Il se présente en beaux prismes brillants.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^2O^4, 2(KO, S^2O^4), 2HO$.
KO	31,42	31,86
SO^2	42,92	42,25

Il contient donc $2^{éq}$ d'eau de moins que le sel de soude.

La chaleur de dissolution de ce composé a été trouvée de

$$-13^{Cal},47, \quad -13^{Cal},45, \quad -13^{Cal},29; \quad \text{moyenne}\ldots\ldots \quad -13^{Cal},40$$

à $+17°$ (1 partie de sel dans 40 parties d'eau).

Les trois méthodes que j'ai indiquées pour déterminer la chaleur de formation du glyoxal bisulfite de soude ayant fourni des résultats concordants, j'ai seulement appliqué la première au sel de potasse, parce qu'elle est d'un emploi plus commode et plus sûr, la combinaison cristallisée pouvant être obtenue très pure, et la réaction étant instantanée, ce qui dispense des corrections.

On a ajouté à $1^{éq}$ du corps dissous

$$(1^{éq} = 298^{gr},2 = 14^{lit}), \quad 4^{éq} \text{ de potasse } (1^{éq} = 2^{lit}).$$

Les nombres obtenus sont

$$+34^{Cal},08 \quad \text{et} \quad +34^{Cal},06; \quad \text{moyenne}\ldots\ldots \quad +34^{Cal},07$$

à $+17°$ pour $1^{éq}$ de glyoxal.

Cette valeur est égale à la somme des actions suivantes :

1° Transformation de $1^{éq}$ de glyoxal bisulfite de po-

tasse dissous en 1^{éq} du glyoxal dissous et 2^{éq} de bisulfite de potasse dissous, ce qui donne $-x$.

2° Action de 2^{éq} de potasse sur 2^{éq} de bisulfite, en dissolution; cette réaction donne, d'après les résultats obtenus par M. Berthelot [1] :

$$+15^{Cal},9 \times 4 - 16^{Cal},6 \times 2 = +30^{Cal},40,$$

en négligeant l'influence de la différence des températures, les nombres précédents ayant été déterminés à $+13°$.

3° Transformation de $C^4H^2O^4$ dissous en glycolate de potasse dissous, en présence de 1^{éq} de potasse en excès, soit $+18^{Cal},74$ [2].

4° Action de 4^{éq} de KO, SO^2 dissous sur 1^{éq} de glycolate de potasse, en présence de 1^{éq} de KO en excès, qui donne une très faible absorption, $-0^{Cal},11$, presque négligeable.

On en déduit

$$-x + 30,40 + 18,74 - 0,11 = +34,07,$$

d'où

$$x = +14^{Cal},96.$$

On en trouve encore pour la combinaison solide :

$C^4H^2O^4$ sol. $+ 4SO^2$ gaz $+ 2KO$ sol. $+ 2HO$ solide
$= C^4H^2O^4, 2(KO, S^2O^4), 2HO$ solide............ $+142^{Cal},81$

ou à partir de l'eau liquide $+144^{Cal},24$.

---

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. I, p. 75.

(2) Cette valeur est calculée au moyen des données suivantes :

$C^4H^2O^4$ solide + Aq = $C^4H^2O^4$ dissous $= -1,25$,
$C^4H^2O^4$ sol. + H^2O^2 liq. + Aq = $C^4H^4O^6$ diss. $= +6,05 - 2,76 = +3,29$,
$C^4H^4O^6$ dissous + 2KO dissous = $C^4H^3KO^6$ dissous + KO dissous
$= +13^{Cal},74 + 0^{Cal},46 = +14^{Cal},20$;

d'où

$$x = +1,25 + 3,29 + 14,20 = +18^{Cal},74.$$

De même,

$C^4H^2O^4$ solide $+ 2(KO, S^2O^4)$ solide $+ 2HO$ solide
$= C^4H^2O^4, 2(KO, S^2O^4)2HO$ solide .... $+ 14^{Cal},28$

ou depuis l'eau liquide $+ 15^{Cal},71$.

Glyoxal bisulfite de baryte. — Ce composé a été décrit et analysé par Debus. Il se prépare en ajoutant à une dissolution concentrée de glyoxal bisulfite de soude du chlorure de baryum.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^2O^4, 2(BaO, S^2O^4), 7HO$.
BaO.........	37,98 ; 38,11	38,06

Ce sel est beaucoup moins soluble que ceux de potasse et de soude. Sa chaleur de dissolution dans 200 parties d'eau à $+ 16°$ a été trouvée de

$- 8^{Cal},88$ et $- 8^{Cal},48$; moyenne.... $8^{Cal},68$ pour $1^{éq}$

La chaleur de formation de ce corps a été déterminée comme pour les sels précédents, en le décomposant à l'état dissous par un excès de base.

J'ai dû préalablement mesurer la chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la baryte, en employant des liqueurs très étendues, dont la concentration fût comparable à celle des dissolutions obtenues avec le glyoxal-bisulfite. J'ai obtenu à $+ 17°$:

$S^2O^4(1^{éq} = 8^{lit}) + 2BaO(1^{éq} = 76^{gr},5 = 20^{lit})$... $+ 17^{Cal},32 \times 2$
$S^2O^4(1^{éq} = 8^{lit}) + BaO$ » ... $+ 17^{Cal},56$

l'action du second équivalent d'acide sulfureux dégage donc seulement $+ 0^{Cal},24$. Cette valeur est faible relativement aux nombres obtenus avec les sels de soude et de

potasse; mais ici elle est la résultante de deux effets thermiques de sens contraire : l'action de l'acide sulfureux sur le sulfite neutre qui doit donner une valeur positive supérieure à $+0^{Cal},24$, et la dissolution du sulfite de baryte dans l'acide sulfureux, qui, d'après les analogies, est endothermique. En effet, le sulfite neutre, dans les conditions de concentration et de température indiquées, est complètement insoluble dans l'eau, mais il se dissout partiellement lorsqu'on ajoute $1^{éq}$ d'acide sulfureux en excès; avec $2^{éq}$ d'acide sulfureux, la dissolution serait presque totale. Quoi qu'il en soit, les nombres $+17^{Cal},32$ et $+17^{Cal},56$ peuvent servir de base aux calculs qui suivent.

Le glyoxal bisulfite de baryte étant dissous dans l'eau, j'ai ajouté $4^{éq}$ de baryte étendue, ce qui a fourni

$$+42^{Cal},22 \quad \text{et} \quad +41^{Cal},91; \quad \text{moyenne..} \quad +42^{Cal},06$$

pour $1^{éq}$ de glyoxal à $+16°,5$. Cette valeur est égale à la somme des actions suivantes :

$C^4H^2O^4, 2(BaO, S^2O^4), 7HO$ diss. $= C^4H^2O^4$ diss. $+ 2(BaO, S^2O^4)$
» partiellement dissous............ $-x$
$2BaO$ dissous $+ 2(BaO, S^2O^4)$ partiellement disssous
$= 4(BaO, SO^2)$ précipité $+17,32 \times 4 - 17,56 \times 2$.......... $+34^{Cal},16$
$2BaO$ diss. $+ C^4H^2O^4$ diss. $= C^4H^3BaO^6$ diss. $+ BaO$ diss.... $+18^{Cal},59$

d'où

$$-x + 34,16 + 18,59(^2) = +42,06 \quad \text{et} \quad x = +10^{Cal},69.$$

---

(1) Ce nombre est égal à la somme $+13,90 + 0,15 + 1,25 + 6,05 - 2,76$; $+13,90$ représente la chaleur de neutralisation de l'acide glycolique par la baryte, et $+0,15$ l'action d'un second équivalent de baryte sur le glycolate neutre; j'ai dû déterminer séparément cette dernière valeur.

(2) Il faudrait aussi ajouter à cette somme l'action du mélange $C^4H^3BaO^6$ dissous $+ BaO$ sur $4(BaO, SO^2)$ précipité; cette valeur est négligeable.

Pour la combinaison solide cristallisée, on aurait :

$C^4H^2O^4$ solide + Aq	— 1,25
$4SO^2$ gaz + Aq	+ 16,68
2 BaO solide + Aq	+ 27,80
Le mélange des 3 dissolutions = + 10,69 + 2 × 17,56	+ 45,81
Fusion de 7 HO	— 5,00
Séparation du corps solide cristallisé	+ 8,68
$C^4H^2O^4$ sol. + $4SO^2$ gaz + 2 BaO sol. + 7 HO sol. = $C^4H^2O^4$, $2(BaO, S^2O^4)7HO$ sol	+ 92,72

et pour le corps dissous + $84^{Cal},04$.

Ou à partir de l'eau liquide + 97,72 et + 89,04.

Le calcul de la chaleur de formation à partir de

$$2(BaO, S^2O^4)$$

n'est pas possible, le bisulfite de baryte n'étant pas connu.

Ces nombres permettent d'expliquer la formation de cette combinaison dans le mélange des dissolutions de glyoxal bisulfite de soude et de chlorure de baryum. En effet, une liqueur contenant

$C^4H^2O^4$ diss. + 2 BaO diss. + $4SO^2$ diss. + 2 NaO dis. + 2 HCl diss.
dégage .... $+10^{Cal},69 + 17,56 \times 2 + 13,7 \times 2 = +73^{Cal},21$

pour former le sel de baryte est 2 NaCl, tous deux dissous, tandis qu'elle dégagerait

$$+11^{Cal},03 + 16,65 \times 2 + 13,85 \times 2 = +72^{Cal},03,$$

pour former le sel de soude et 2 BaCl dissous, soit un excès de $+1^{Cal},18$ en faveur de la première réaction.

En outre, le sel de baryte étant peu soluble se précipite, ce qui dégage $+8^{Cal},68$, soit en tout $+9^{Cal},86$ par équivalent de glyoxal.

On peut aussi comprendre la précipitation de ce corps dissous par l'acide sulfurique. En effet, cet acide forme $2^{éq}$ de BaO, SO^3, ce qui donne $+18^{Cal},4 \times 2$, tandis que l'acide sulfureux ($4^{éq}$) se combine au glyoxal en dégageant $+11^{Cal},24$ pour former l'acide glyoxal disulfureux ; soit

en tout $+ 48^{Cal},04$. La décomposition du glyoxal-bisulfite de baryte absorbe seulement

$$17,56 \times 2 + 10,69 = 45^{Cal},81;$$

soit un excès de $+ 2^{Cal},23$, qui explique la décomposition. Toutefois, on voit qu'elle n'est possible que grâce à l'union du glyoxal devenu libre avec l'acide sulfureux; c'est donc l'existence de l'acide glyoxal disulfureux qui permet de comprendre cette réaction.

SUR LES SULFITES ET BISULFITES DE SOUDE;

Par M. DE FORCRAND.

M. Berthelot a étudié récemment les sulfites et bisulfites de potasse (¹), et montré l'existence du *métasulfite* de potasse, qui est le type d'une nouvelle série saline. Ce composé, qui n'est autre que le bisulfite anhydre de potasse, conserve sa fonction spéciale même à l'état dissous, et prend naissance même à la température ordinaire dans les dissolutions de bisulfite, en dégageant $+ 2^{Cal},6$.

La suite de mes recherches sur le glyoxal et sur les combinaisons que forment les aldéhydes avec les bisulfites m'a conduit à mesurer la chaleur de formation des sulfites et bisulfites pour lesquels cette valeur n'a pas été déterminée.

J'ai commencé par les sels de soude. J'ai été guidé dans cette étude par les expériences de M. Berthelot sur les sulfites de potasse, que j'ai suivies pas à pas. On verra que les résultats que j'ai obtenus conduisent à admettre que le métasulfite de soude est seul stable dans les dissolutions.

(¹) *Ann. Chim. Phys.*, 6ᵉ série, t. I, p. 73.

I. *Chaleur de dilution de l'acide sulfureux.* — M. Berthelot l'a mesurée pour des dissolutions concentrées : une liqueur contenant $1^{éq} = 32^{gr}$ dans 380^{cc} amenée à $1^{éq}$ dans 2300^{cc} donne $+ 0^{Cal},28$ à $+ 12^{\circ},9$.

L'effet produit par une dilution plus grande est faible; j'ai obtenu à $+ 10^{\circ}$:

Composition des liqueurs		
primitives SO^2.	finales SO^2.	Chaleurs absorbées.
$32^{gr} = 2^{lit}$	$32^{gr} = 2^{lit},4$	$-0,028$
2,4	2,8	$-0,028$
2,8	3,2	$-0,026$
3,2	3,6	$-0,011$
3,6	4	$-0,014$

soit $- 0^{Cal},076$ pour une dissolution contenant $1^{éq}$ dans 2^{lit} étendue de la moitié de son volume d'eau, et $- 0^{Cal},207$ pour une addition double.

II. *Chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la soude.* — Dans ces expériences l'acide et la base contenaient $1^{éq}$ dans 2^{lit} de liqueur. L'acide sulfureux était titré à la fois par l'alcalimétrie, et par la liqueur d'iode, les dissolutions étant préparées avec de l'eau bouillie saturée d'azote.

J'ai obtenu entre $+ 8^{\circ}$ et $+ 10^{\circ}$:

$S^2O^4 (64^{gr} = 4^{lit}) + 2NaO\ (31^{gr} = 2^{lit})$ .... $+ 15^{Cal},28 \times 2$ [1]
S^2O^4 » $+ NaO$ » .... $+ 16^{Cal},64$ [2]

On en déduit, pour l'action d'un second équivalent de soude sur le bisulfite de soude formé à l'instant même :

S^2O^4, NaO, HO étendu $+ NaO$ étendue .... $+ 13^{Cal},92$

M. Thomsen avait donné précédemment pour ces trois

(1) Moyenne entre $+ 15,22$ et $+ 15,34$.
(2) Moyenne entre $+ 16,68$ et $+ 16,65$.

réactions les nombres

$$+14^{Cal},5 \times 2, \quad +15^{Cal},9 \text{ et } +13^{Cal},1.$$

L'écart peut tenir en partie aux erreurs de titrage, et en partie aux différences des températures des expériences, M. Thomsen ayant fait ses mesures à + 18. A + 13°, j'ai trouvé pour la première réaction $+ 14^{Cal},95$.

Les nombres précédents ont été vérifiés en faisant agir successivement sur $1^{éq}$ de sulfite neutre formé à l'instant même, d'abord $1^{éq}$ d'acide sulfureux, puis $1^{éq}$ de soude, pour revenir au système final de $2^{éq}$ de sulfite neutre dissous. J'ai trouvé :

NaO, SO^2 dissous + SO^2 dissous	$+ 1^{Cal},46$
NaO, S^2O^4, HO dissous + NaO dissous.............	$+13^{Cal},77$

la somme $+ 13^{Cal},77 + 1^{Cal},46$ donne $+15^{Cal},23$, qui est le nombre trouvé plus haut.

L'addition d'un excès de soude au sulfite neutre dégage une petite quantité de chaleur :

NaO, SO^2 dissous + NaO dissoute	$+ 0^{Cal},32$

L'addition d'un excès d'acide sulfureux au bisulfite donne une faible absorption :

SO^2 dissous + NaO, S^2O^4, HO dissous.............	$- 0^{Cal},24$
S^2O^4 dissous + NaO, S^2O^4, HO dissous............	$- 0^{Cal},405$

Ces deux derniers nombres sont de l'ordre de grandeur des absorptions de chaleur produites par la dilution de l'acide par un égal volume d'eau.

III. Le sulfite neutre dissous est décomposé en partie par l'acide chlorhydrique étendu, la base se partageant entre les deux acides, avec formation de bisulfite et de chlorure. J'ai obtenu à + 12° :

$2(NaO, SO^2)$ dissous + $2HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)............	$- 1^{Cal},42$

Il se produit ici des équilibres tout à fait analogues à ceux que M. Berthelot a signalés pour le sulfite et le sulfate de potasse, qui réagissent, en présence de l'acide chlor-

hydrique étendu en donnant du bisulfite et du bisulfate de potasse en même temps que du chlorure de potassium.

IV. *Sulfite neutre de soude.* — J'ai préparé ce sel anhydre et hydraté.

On obtient le sulfite hydraté en saturant un poids connu de carbonate de soude cristallisé solide par l'acide sulfureux, et ajoutant ensuite à la liqueur un poids égal de carbonate; il est bon de chauffer un peu pour faciliter le dégagement de l'acide carbonique pendant la seconde partie de l'opération.

Une portion du sel se dépose immédiatement en petits cristaux; l'autre reste dissoute, et se sépare des eaux mères, par évaporation dans une atmosphère d'azote sec, en gros cristaux transparents. J'ai analysé et dissous dans l'eau séparément ces deux produits.

Analyses.

	Cristaux déposés immédiatement.	Gros cristaux.	Calculé pour NaO, SO^2, 7HO.
SO^2	24,78	24,68	25,40
NaO	24,52	23,89	24,60
HO (perte à 150° dans un courant d'hydrogène sec)	49,96	50,89	50,00

Les premiers contiennent des traces de sulfate; les autres en sont absolument exempts, mais leur composition correspond mieux avec la formule NaO, $SO^2 + 7,43$HO, bien qu'ils paraissent complètement secs. Dans le calcul des expériences, on a admis que cette petite quantité d'eau était retenue mécaniquement.

Leur chaleur de dissolution a été trouvée identique :

[Pe]tits cristaux — 5,59 et — 5,63 moyenne.	— 5,61	moyenne.	— 5^{Cal},55
[G]ros cristaux — 5,44 et — 5,53 moyenne.	— 5,49		

à + 10° (1^p de sel pour 35^p d'eau).

Ce composé a été décrit par Rammelsberg et Schultz-Sellack. Je n'ai pas obtenu l'hydrate à 10HO indiqué par Muspratt.

Le sel à 7HO perd toute son eau lorsqu'on le chauffe à 150° dans un courant d'hydrogène sec. La chaleur de dissolution du sulfite neutre de soude anhydre a été trouvée de $+1^{Cal},25$ à $+10°$.

On en déduit :

$$NaO, SO^2 \text{ sol.} + 7HO \text{ sol.} = NaO, SO^2, 7HO \text{ sol.} \ldots = +1^{Cal},75$$
$$NaO, SO^2 \text{ sol.} + 7HO \text{ liq.} = NaO, SO^2, 7HO \text{ sol.} \ldots = +6^{Cal},80$$

A l'aide des données précédentes et des chaleurs de formation de l'acide sulfureux et de la soude dissous, on peut calculer la chaleur de formation du sel anhydre solide depuis les éléments :

	Cal
$S + O^2 + Aq$	+ 38,8
$Na + O + Aq$	+ 77,6
Union de l'acide et de la base dissous	+ 15,3
Séparation du sel solide anhydre	— 1,2
$S + O^3 + Na = NaO, SO^2$	= + 130,5

On a encore

$$SO^2 \text{ gaz} + NaO \text{ sol.} = NaO, SO^2 \text{ sol.} \ldots = +45^{Cal},75$$

V. *Bisulfite de soude anhydre* (*métasulfite*). — Ce sel se sépare à l'état anhydre des dissolutions qu'on obtient par l'action de l'acide sulfureux gazeux sur les cristaux de carbonate de soude, lorsqu'on laisse évaporer lentement la liqueur dans une atmosphère d'acide sulfureux sec. Il se présente en gros cristaux, inaltérables à l'air :

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour NaO, S^2O^4.
NaO	32,69	32,63
SO^2	66,98	67,37

Ce composé correspond au métasulfite de potasse

$$KO, S^2O^4,$$

défini par M. Berthelot. Je n'ai pu obtenir aucun des hydrates du bisulfite de soude qui ont été signalés, tous les produits hydratés que j'ai préparés contenant une quantité notable de sulfate dont l'état d'hydratation est incertain (¹); au contraire, le métasulfite solide ne s'oxyde à l'air que très lentement.

La chaleur de dissolution du bisulfite anhydre est de $-2^{Cal},62$ pour $1^{éq}$ à $+10°$ (1 partie dans 60 parties d'eau).

Sa dissolution, traitée immédiatement par $1^{éq}$ de soude étendue, de manière à former $2^{éq}$ de sulfite neutre, a donné $+14^{Cal},10$

En dissolvant ce composé solide directement dans la soude étendue ($1^{éq} = 8^{lit}$), pour arriver au même état final, j'ai trouvé $+11^{Cal},61$. Ce nombre, augmenté de la chaleur de dissolution dans l'eau ($-2^{Cal},62$) du métasulfite prise en signe contraire, donne $+14^{Cal},23$.

Enfin, le mélange des deux dissolutions de S^2O^4 et de NaO, mélange qui dégage $+16^{Cal},64$, porté à 100°, pendant plusieurs heures, en vase clos, et traité après refroidissement par un second équivalent de soude, a fourni $+14^{Cal},13$.

La moyenne de ces trois nombres est $+14^{Cal},15$

D'autre part, on a vu plus haut que l'action d'un second équivalent de soude sur la dissolution du bisulfite de soude formé à l'instant même est $+13^{Cal},77$ d'après des déterminations directes, et d'après les chaleurs de neutralisation $+15^{Cal},28 - 16^{Cal},64 = +13^{Cal},92$; la moyenne serait $+13^{Cal},85$.

La différence entre $+13^{Cal},85$ et $+14^{Cal},15$ serait né-

(¹) Sans vouloir contester l'existence de semblables hydrates, je ferai remarquer que les analyses données par Clark, Muspratt, Rammelsberg et Gerland, s'accordent assez mal avec les formules proposées.

gative, — $0^{Cal},30$; elle correspondrait au changement du bisulfite dissous en métasulfite. Toutefois cette différence est très faible ($\frac{1}{47}$ de la quantité totale); elle surpasse à peine les erreurs d'expériences dans des déterminations où les procédés de titrage, les écarts des températures, les inégalités de concentration, ont une importance relativement grande. Aussi doit-on admettre que cette différence est négligeable.

Dans son étude sur les sulfites de potasse, M. Berthelot avait trouvé une différence positive de $+2^{Cal},6$, pour la transformation correspondante; elle permettait de conclure au changement lent à froid, plus rapide à chaud, du bisulfite dissous en métasulfite, avec dégagement de chaleur. Ici l'on doit admettre que les dissolutions de bisulfite de soude dissous formées à l'instant même par le mélange de S^2O^4 et NaO dissous contiennent déjà du métasulfite. La transformation serait donc immédiate.

A l'aide des nombres précédents, on peut calculer la chaleur de formation du métasulfite de soude solide à partir des éléments :

	Cal
$S^2 + O^4 + Aq$	+ 77,5
$Na + O + Aq$	+ 77,6
Saturation	+ 16,5
Séparation du sel solide	+ 2,6
$S^2 + O^5 + Na = S^2O^5Na$ sol	+ 174,2

On a encore

S^2O^4 gaz + NaO anhydre	$+ 54^{Cal},9$
SO^2 gaz + NaO, SO^2 anhydre	$+ 9^{Cal},4$

VI. Ces résultats, et diverses données dues à M. Berthelot et à M. Sabatier sur les sulfites de potasse et les sulfures de potassium et de sodium, permettent de dresser le Tableau suivant des chaleurs de formation de quelques sels de potasse et de soude dérivés des acides du soufre :

Potasse.

Première série, rapport S^2K.		Deuxième série, rapport S^2K^2.	
	Cal		Cal
Sulfure S^2K..........	+53,0	Sulfure S^2K^2...........	+102,3
Hyposulfite S^2O^5K......	+184,6	Sulfite $S^2K^2O^6$.........	+272,6
		Sulfate $S^2K^2O^8$........	+342,2

Soude.

Première série, rapport S^2Na.		Deuxième série, rapport S^2Na^2.	
	Cal		Cal
Sulfure S^2Na.........	+45,9	Sulfure S^2Na^2..........	+88,4
Hyposulfite S^2O^5Na.....	+174,2	Sulfite S^2NaO^6.........	+261,0
		Sulfate $S^2Na^2O^8$........	+326,4

On en déduit, pour les sels de potasse :

O^5	fixé sur	S^2K	dégage	$5 \times 26,3$ Cal	pour donner	S^2O^5K
O^6	»	S^2K^2	»	$6 \times 28,4$	»	$S^2O^6K^2$
O^2	»	$S^2O^6K^2$	»	$2 \times 34,8$	»	$S^2O^8K^2$

De même, pour les sels de soude, on trouve des nombres presque identiques, croissant de la même manière :

O^5	fixé sur	S^2Na	dégage	$5 \times 25,7$ Cal	pour donner	S^2O^5Na
O^6	»	S^2Na^2	»	$6 \times 28,8$	»	$S^2O^6Na^2$
O^2	»	$S^2O^6Na^2$	»	$2 \times 32,7$	»	$S^2O^8Na^2$

RECHERCHES SUR L'INTENSITÉ DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA RESPIRATION DANS LES ATMOSPHÈRES OXYGÉNÉES;

PAR M. L. DE SAINT-MARTIN.

Lavoisier et Séguin [1] n'avaient observé aucun changement dans les produits de la respiration, quand, au lieu

---

(1) *Mémoire de* 1789, réc. cité.

d'air ordinaire, ils employaient, comme milieu respirable, soit de l'air suroxygéné, soit de l'oxygène pur. Ces faits ont été confirmés depuis par MM. Regnault et Reiset dans leurs belles recherches ([1]). Ces deux savants s'expriment comme suit :

« La respiration des animaux des diverses classes, dans une atmosphère renfermant deux ou trois fois plus d'oxygène que l'air normal, ne présente aucune différence avec celle qui s'exécute dans notre atmosphère terrestre. »

M. Paul Bert est arrivé à des résultats différents. D'après ce physiologiste ([2]), « l'activité des combustions organiques, dans les atmosphères suroxygénées, va en augmentant d'abord pour diminuer ensuite, après avoir passé par un certain maximum qui est probablement placé au-dessus de 42 pour 100 d'oxygène ».

Ces conclusions découlent de quatre expériences faites sur un rat. Dans le même laps de temps (vingt-quatre heures), nous apprend M. Paul Bert, cet animal produisit 7^{lit} d'acide carbonique dans l'air ordinaire, et $10^{\text{lit}},3$ dans une atmosphère artificielle renfermant 48,7 pour 100 d'oxygène.

Les animaux à sang froid auraient donné un semblable résultat au même expérimentateur.

En présence de cette contradiction, j'ai pensé qu'il était nécessaire de reprendre l'étude d'une question dont la solution intéresse également la Physiologie et la Thérapeutique. Tel est le point de départ de ce premier Travail.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

J'ai employé, pour mes recherches, un appareil analogue à celui de Regnault et Reiset, mais de plus petites dimensions.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVI, exp. 89, 90, 91.
([2]) *La Pression barométrique*, p. 829 et suivantes.

Les modifications principales apportées dans l'agencement des diverses parties consistent surtout :

1° Dans l'interposition entre la cloche et les pipettes d'un système de laveurs à potasse, disposition qui assure l'absorption beaucoup plus complète de l'acide carbonique ;

2° Dans l'emploi d'un moteur basé sur le principe de la fontaine intermittente pour mettre en mouvement les deux pipettes.

A. *Absorption de l'acide carbonique.* — A cet effet deux règles métalliques R, R′ (*fig.* 1), reliées et rendues solidaires par des traverses T, T′, portent à leurs extrémités des anneaux mobiles sur un axe horizontal perpendiculaire aux règles. Ces deux règles peuvent osciller sur un axe central A, mais leur mouvement oscillatoire se limite à volonté au moyen d'un bras mobile CC′, sur lequel viennent buter les traverses. Le bras mobile CC′ et l'axe central A peuvent glisser le long d'un fort montant cylindrique S, sur lequel on les fixe aux hauteurs voulues à l'aide d'écrous à vis.

Aux deux anneaux de la règle R sont fixées par des bagues pourvues de courroies les pipettes à potasse P, P′, qui ont chacune une capacité de 500^{cc} et qui sont reliées inférieurement par un gros tube de caoutchouc.

L'autre règle R porte à l'une de ses extrémités une cloche à douille D, convenablement lestée avec du gros plomb, et à l'autre extrémité une fontaine intermittente en zinc Z′, d'une capacité de 1800^{cc} et dont le siphon a un diamètre intérieur partout bien régulier de $0^{m},016$ à $0^{m},018$.

Il est maintenant très facile de comprendre le jeu de l'appareil. Supposons d'abord le système dans une position inverse de celle que représente la figure, c'est-à-dire incliné du côté de la cloche à douille ; la pipette P sera pleine et la pipette P′ sera vide. Faisons couler dans la

fontaine intermittente Z vide un courant d'eau bien réglé

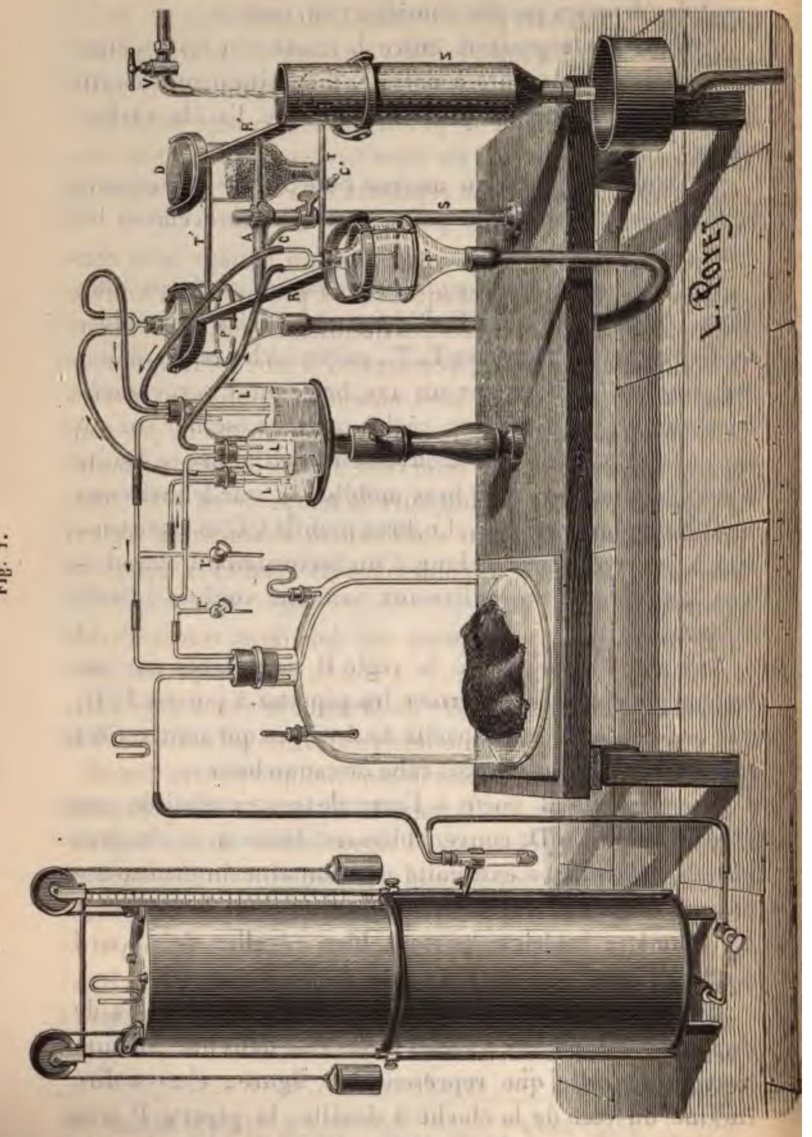


Fig. 1.

au moyen du robinet à vis V : il arrivera un moment,

quand l'eau aura atteint un certain niveau dans le vase Z, où son poids entraînera le système et le fera basculer jusqu'en C'. Toute la potasse passera alors de P en P'; puis, l'eau continuant à monter dans la fontaine intermittente, le siphon finira par s'amorcer et videra d'un seul coup le vase Z. A cet instant, le plomb faisant contre-poids entraînera tout l'appareil en sens inverse, le fera basculer jusqu'en C, et la potasse repassera de P' en P; et ainsi de suite.

On peut arriver de la sorte, avec un moteur bien construit et convenablement équilibré, à produire à la minute trois mouvements oscillatoires doubles, ce qui, étant donné le volume des pipettes, correspond à une ventilation de 180^{lit} à l'heure. Il est, bien entendu, absolument nécessaire que les mouvements oscillatoires ne soient pas trop brusques, et que, dans l'intervalle d'une oscillation simple, la pipette soulevée ait toujours le temps de se vider complètement. Ces résultats s'obtiennent aisément en réglant avec soin la vitesse d'écoulement de l'eau et la masse du contre-poids.

Pour assurer l'absorption des dernières traces d'acide carbonique, je place, entre la cloche et les pipettes, trois laveurs à potasse L, L, L'; de la sorte le gaz à dépouiller de CO^2 barbote dans une lessive alcaline à l'entrée et à la sortie des pipettes, et dans le sens indiqué par les flèches.

Dans les deux petits laveurs L, L, le tube plongeur communique avec la cloche, et l'autre, coupé au ras du bouchon, avec l'une des deux pipettes au moyen d'un tube de caoutchouc; le grand laveur L', au contraire, est fermé par un bouchon laissant passer deux tubes plongeurs en rapport chacun avec l'une des pipettes à potasse P, P', et un seul tube coudé, ne dépassant pas le goulot, qui sert à ramener dans la cloche l'air dépouillé de son acide carbonique. Les deux robinets de verre R, R' servent à prélever, pour l'analyser, des échantillons de cet air, soit avant, soit après sa purification.

B. *Cloche renfermant l'animal.* — J'emploie tout simplement une cloche à douille d'une capacité de 11^{lit} à 12^{lit}; c'est la plus grande dimension qu'on rencontre couramment dans le commerce. Je n'ai jamais opéré que sur des cobayes, des rats et des tourterelles, et je ne crois pas l'appareil assez grand, ni la ventilation assez puissante, pour permettre l'expérimentation sur de plus grandes espèces.

La tubulure centrale est fermée par un bouchon de caoutchouc qui donne passage à trois tubes : le premier, sur lequel est branché le robinet R', constitue la prise d'air de l'appareil absorbant l'acide carbonique; le second, qui plonge dans la cloche, y ramène le gaz purifié par son passage à travers la potasse; le troisième enfin communique avec le réservoir d'oxygène et sert à conduire ce gaz dans la cloche pour y maintenir une atmosphère de composition sensiblement constante.

Les deux petites tubulures latérales donnent passage l'une à un thermomètre, l'autre à un petit manomètre à eau; on peut se passer de ces tubulures en soudant un manomètre sur l'un des tubes coudés et en fixant, par un moyen quelconque, le thermomètre sur l'une des parois de la cloche.

Je n'ai pas jugé nécessaire d'entourer la cloche d'eau; mais tous les essais ont été faits dans une pièce non chauffée, où la température variait fort peu pendant la durée d'une expérience.

C. *Gazomètre à oxygène.* — J'ai remplacé les ballons pleins d'oxygène, et les réservoirs de solution saturée de chlorure de calcium employés par M. Regnault, par un petit spiromètre à cuve étroite annulaire, pouvant emmagasiner 12^{lit} de gaz, et construit en tous points sur le même modèle que les grands gazomètres dont j'ai donné ailleurs la description [1].

---

(1) Voir *Bulletin de Thérapeutique*, 30 octobre 1882, et *Bulletin de la Société chimique*, 20 avril 1883.

Le volume d'oxygène renfermé dans ce spiromètre est donné par un index qui, fixé à la cloche métallique, se meut le long d'une règle divisée en décilitres.

Les divisions sont assez espacées pour permettre de faire la lecture à 10^{cc} ou 20^{cc} près, ce qui est une approximation très suffisante.

L'oxygène appelé dans la cloche, grâce au vide produit par l'absorption de l'acide carbonique dans les barboteurs et dans les pipettes, traverse bulle à bulle un petit laveur formant soupape.

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE.

Dans la plupart des cas, je me bornais à déterminer l'acide carbonique exhalé et l'oxygène consommé par le sujet en expérience durant un espace de six heures. J'opérais toujours, sur l'animal à jeun, de 6^h du matin à midi. Il va sans dire que le poids de l'animal était pris avant chaque essai. Il ne recevait dans ces conditions aucune nourriture sous la cloche; il était soumis du reste à un régime alimentaire très régulier. Dans certaines expériences, qui duraient vingt-quatre heures, le sujet était mis dans l'appareil avec sa ration d'entretien.

Voici, avec quelques détails, la marche à suivre pour mener à bonne fin une expérience complète.

On verse dans chacun des petits laveurs 75^{cc} d'une solution de potasse à 40° B., dans laquelle on a dosé l'acide carbonique préexistant par le procédé qui sera décrit plus bas. Le grand laveur L' reçoit 150^{cc} de la même solution. Enfin on introduit dans les deux pipettes communiquantes 200^{cc} de la même lessive alcaline et 500^{cc} d'eau distillée récemment bouillie [1].

---

(1) J'ai reconnu, par des analyses effectuées séparément, que l'absorption de l'acide carbonique se fait en majeure partie dans les laveurs. Il devient inutile, en conséquence, de remplir les pipettes avec de la potasse concentrée.

Les bouchons une fois remis en place et le spiromètre étant plein d'oxygène, l'animal est introduit sous la cloche, soit directement, soit enfermé dans une cage; le bord rodé de la cloche bien graissé est encore recouvert, pour plus de précaution, d'une forte bordure de suif. Durant cette opération on produit dans l'appareil une ventilation très rapide (600^{lit} à l'heure) au moyen d'une trompe soufflante.

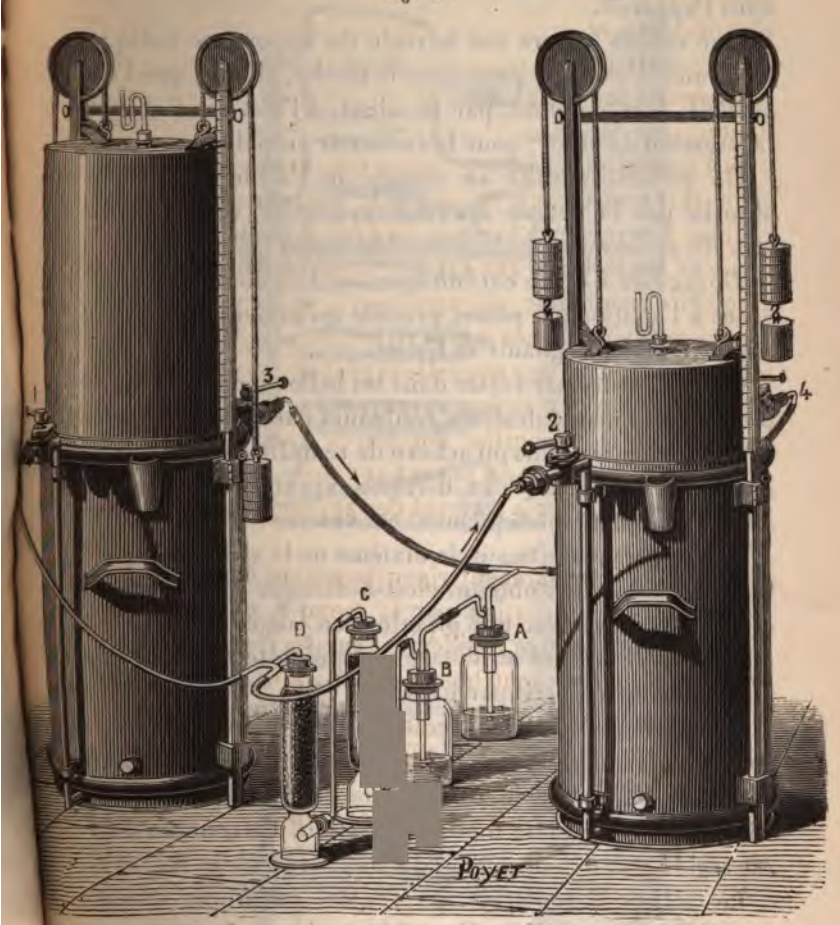
Si l'animal doit séjourner dans une atmosphère artificielle suroxygénée, on remplace le courant d'air par un courant d'oxygène, débité par un gazomètre de 150^{lit}; à la sortie de la cloche ce gaz est emmagasiné dans un second gazomètre semblable au premier. L'oxygène ainsi recouvré est évidemment moins riche; mais il pourra néanmoins servir, dans une nouvelle expérience, à préparer une atmosphère un peu moins suroxygénée. Il est nécessaire toutefois de le dépouiller des traces d'acide carbonique qu'il a entraînées, en le faisant repasser dans le premier gazomètre après avoir traversé des appareils purificateurs (voir *fig.* 2).

Cela fait, à un moment rigoureusement déterminé, on interrompt la ventilation par la trompe, ou le courant d'oxygène, et l'on fixe rapidement sur les trois tubes de la grosse douille les caoutchoucs de jonction avec le réservoir d'oxygène et le système de laveurs et de pipettes destinés à absorber l'acide carbonique. Il ne reste plus qu'à ouvrir le robinet du spiromètre et à mettre les pipettes en marche. Il va sans dire que tous les joints doivent avoir été essayés; les caoutchoucs de jonction auront tous été recouverts d'une bande de même substance. La pression dans l'appareil devra être maintenue légèrement inférieure à celle de l'atmosphère (1^{mm} à 2^{mm} d'eau environ).

Dès lors l'expérience peut être abandonnée à elle-même sans surveillance. Dans les nombreuses analyses auxquelles j'ai dû soumettre l'air renfermé dans la cloche, à

la fin de chaque essai, la proportion de l'acide carbonique ne s'est élevée en moyenne qu'à 5 millièmes environ. Dans

Fig. 2.



Purification des gaz.

les expériences de Regnault et Reiset, faites sans interposition de laveurs, ce gaz atteignait fréquemment 30 ou 40 millièmes.

Lorsqu'on veut terminer l'expérience, il suffit d'arrêter la marche des pipettes, de fermer le robinet du spiromètre et de prélever rapidement un échantillon de l'air contenn dans l'appareil.

Une simple lecture sur la règle du spiromètre indique le volume d'oxygène passé dans la cloche, volume que l'on ramène, bien entendu, par le calcul, à l'état sec à 0° et à la pression de 760^{mm} pour le convertir en poids.

On procède ensuite au dosage de l'acide carbonique absorbé par la potasse durant l'expérience, comme il va être dit ci-dessous.

Dosage de l'acide carbonique. — J'ai donné la préférence à l'analyse par pesée, procédé qu'avaient également employé MM. Regnault et Reiset.

On commence par verser dans un ballon jaugé de 1500^{cc} toutes les liqueurs alcalines contenues dans les laveurs et dans les pipettes, puis on achève de remplir ce ballon jusqu'au trait avec de l'eau distillée, ayant préalablement servi à rincer méthodiquement ces vases.

L'analyse s'exécute sur la dixième ou la vingtième partie du liquide ainsi obtenu, c'est-à-dire sur 75^{cc} ou 150^{cc}, que l'on mesure avec une pipette bien jaugée.

L'appareil servant au dosage et représenté *fig.* 3 diffère un peu de celui décrit par Fresenius ([1]).

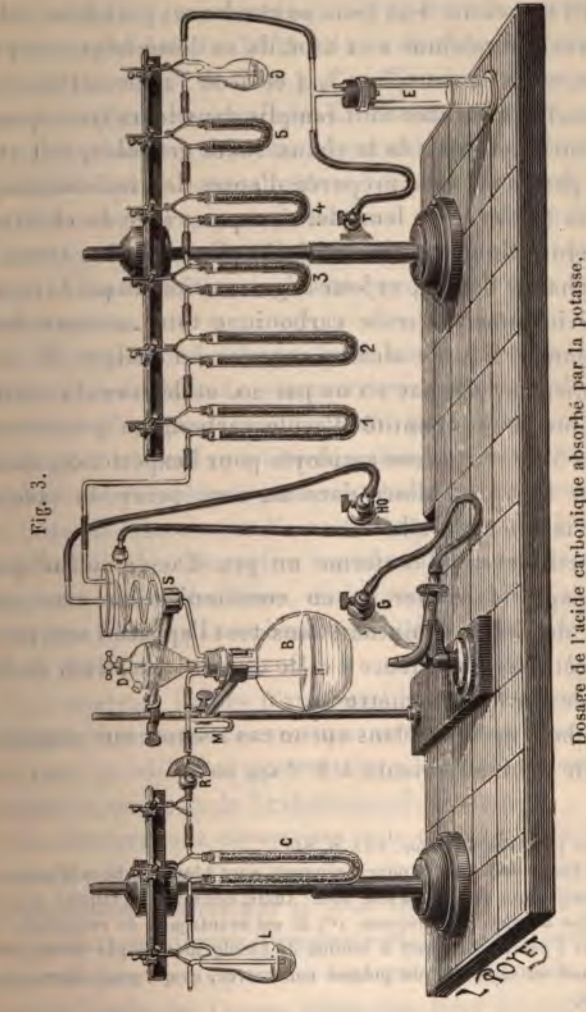
Le laveur et le tube C, renfermant le premier une lessive de potasse, le second de la ponce alcaline, dépouillent de toute trace d'acide carbonique l'air nécessaire pour balayer l'appareil à la fin de l'opération. Ce courant d'air est réglé à volonté au moyen du robinet à cadran R.

Le ballon B renferme de l'acide sulfurique étendu (20^{cc} SHO^4 et 120^{cc} HO). On y fait tomber goutte à goutte, en soulevant légèrement la baguette rodée, la lessive alcaline soumise à l'analyse, que l'on a versée dans le tube à

([1]) Fresenius, *Analyse quantitative*, p. 366, édit. de 1867.

boule D. Le contenu du ballon est constamment chauffé; il doit être porté à l'ébullition à la fin du dosage, lorsque la

Fig. 3.



Dosage de l'acide carbonique absorbé par la potasse.

potasse et l'eau de lavage y ont pénétré, et pendant qu'on fait traverser l'appareil par 2^{lit} ou 3^{lit} d'air pour entraîner

dans les appareils absorbants les dernières traces d'acide carbonique.

Les produits gazeux qui se dégagent traversent d'abord un petit serpentin S où l'eau se condense, puis deux tubes à chlorure de calcium 1 et 2 où ils se dessèchent complètement, et enfin les tubes 3, 4 et 5 où l'acide carbonique est absorbé. Ces tubes sont remplis dans leurs trois quarts antérieurs, soit avec de la chaux sodée granulée, soit avec de la ponce alcaline préparée d'après les indications de Ulgrenn [1], et dans leur dernier quart avec du chlorure de calcium finement concassé [2]. On les pèse avant et après chaque dosage, et leur augmentation de poids représente évidemment l'acide carbonique total contenu dans la portion de liquide alcalin soumise à l'analyse. Il faut multiplier ce poids par 10 ou par 20, et déduire du chiffre ainsi obtenu la quantité d'acide carbonique préexistant dans les 500^{cc} de potasse employés pour l'expérience, quantité que l'on aura dosée dans un essai préalable exécuté avec le même appareil.

Le petit laveur 6 renferme un peu d'acide sulfurique; la soupape de Muller E, en communication avec une trompe de Golaz, maintient dans tout l'appareil une pression légèrement inférieure à celle de l'air extérieur, et déterminée par le manomètre M.

Le tube 5 ne devra dans aucun cas accuser une augmentation de poids supérieure à 8^{mgr} ou 10^{mgr}.

---

(1) Cité par Fresenius, *loc. cit.*, p. 814.

(2) La chaux sodée et la ponce potassée sont bien vite hors d'usage et ne peuvent guère servir qu'une fois. Aussi, quand la quantité d'acide carbonique à condenser dépasse 1^{gr}, il est avantageux de remplacer les tubes 3 et 4 par un appareil à boules de Liebig modifié par Alvergniat, dans lequel on verse 20^{cc} de potasse concentrée, et qui peut alors servir deux fois.

ANALYSES GAZOMÉTRIQUES.

Il faut déterminer avec le plus grand soin la composition de l'atmosphère de la cloche à la fin de chaque expérience, et même au début dans le cas où l'animal séjourne dans une atmosphère suroxygénée. En outre, l'oxygène contenu dans le spiromètre doit être soumis chaque fois à l'analyse eudiométrique. Ce gaz, préparé dans une cornue de fonte, renferme toujours, quoi qu'on fasse, une certaine quantité d'azote (1,50 à 2 pour 100 au minimum), fait qui doit être attribué à la perméabilité pour les gaz de la fonte portée au rouge.

J'ai exécuté toutes ces analyses sur le mercure, en employant une méthode gazométrique un peu éclectique, mais qui n'est pas assez originale pour être décrite ici. Toutes les lectures se faisaient à distance avec une lunette de Doyère; j'employais pour mettre les gaz en contact avec les réactifs absorbants l'excellente pipette de M. Salet; tous les dosages d'oxygène étaient effectués dans un très long eudiomètre de Riban, divisé en millimètres et rigoureusement jaugé par moi-même, ainsi que toutes les autres pièces divisées.

Ces analyses finales n'auraient du reste aucune utilité si elles n'étaient faites avec une certaine précision; toutefois cette précision n'a pas atteint un degré suffisant pour étudier la question de l'exhalation de l'azote.

Ces dosages sont nécessaires pour calculer diverses corrections; de plus, l'analyse de l'air final sert de contrôle en permettant de vérifier si tous les joints de l'appareil ont bien tenu durant l'expérience. En effet, comme on opère toujours sous pression légèrement diminuée, la proportion finale de l'azote, déduction faite du poids de ce gaz que l'oxygène débité par le spiromètre a forcément introduit sous la cloche, sera évidemment plus considérable

que celle contenue dans l'atmosphère du début, s'il y a eu rentrée d'air.

Ce fait ne s'est présenté qu'une fois dans mes recherches (expérience n° 3), ce qui a entaché d'une légère incertitude le dosage de l'oxygène consommé. Dans toutes les autres expériences l'excès de poids de l'azote final sur celui de l'azote primitif a toujours été trouvé sensiblement égal au poids de ce gaz déversé dans l'appareil par l'oxygène du spiromètre.

CALCUL DÉFINITIF DES RÉSULTATS D'UNE EXPÉRIENCE.

J'ai employé pour cela les formules de Regnault et Reiset [1].

La capacité totale de mon appareil (cloche, laveurs, pipettes et tubes de jonction) s'élevait à 14^{lit}. De ce volume il fallait nécessairement déduire : 1° 1000^{cc} pour les solutions de potasse versées dans les laveurs et dans les pipettes, et 2° le volume occupé par l'animal et sa cage. (On admet généralement que le sujet a un volume égal à celui de son poids d'eau.)

Voici, comme exemple, les données relatives à l'une de mes expériences :

EXPÉRIENCE N° 14.

Air à 55 pour 100 d'oxygène, 6 et 7 janvier 1884.

Rat mâle adulte du poids de...........	275^{gr}
Volume occupé par l'animal et sa cage ...	360^{cc}

Expérience commencée le janvier, à $6^h 5^m$ soir.

Pression corrigée.................	$761^{mm},1$
Température extérieure............	$11^{\circ},6$
Température sous la cloche.........	$12^{\circ},8$

(1) *Voir* REGNAULT et REISET, *loc. cit.*

Expérience terminée le 7 janvier, à 6^h^5^m^.

Pression corrigée..................	760^mm^,2
Température extérieure......	10°,8
Température sous la cloche.........	11°,8

La température sous la cloche a été de 12°,5 (moyenne de dix lectures).

ANALYSES DE GAZ.

	Atmosphère de la cloche au début.	Atmosphère de la cloche à la fin.	Oxygène du spiromètre.
O......	55,92	53,35	98,38
Az......	44,08	45,79	1,62
CO^2.....	»	0,86	»
	100,00	100,00	100,00

OXYGÈNE SORTI DU SPIROMÈTRE.

13^lit^,450 mesurés à la température de.... 11°,2
» sous la pression de..... 760^mm^,6

et saturés d'humidité.

Soit à 0° et à 760^mm^... { 12,762^cc^ renfermant { 12,565^cc^ = 17^gr^,962 O ; 197^cc^ = 0^gr^,247 Az

Dosage de CO^2 *absorbé par la potasse, effectué sur* 75^cc^ *de potasse, soit* $\frac{1}{20}$.

	gr			gr
Avant dosage tube Liebig...	+3,931	} = t {	Tube en U...	+3,732
Après » ...	+2,619		» ..	+3,722
	1,312			0,010

	gr
Donc CO^2 contenu dans la totalité des liq. alcalines..	26,440
A déduire CO^2 préexistant avant l'expérience......	2,600
Acide carbonique réellement fourni par l'animal..	23,840

Poids des gaz renfermés dans la cloche. (Calculés à l'aide des formules de MM. Regnault et Reiset.)

	Au début.	A la fin.
	gr	gr
O	9,527	9,120
Az.	6,597	6,877
CO^2	»	0,181 (1)

RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

Donc le rat a produit en vingt-quatre heures

$$24^{gr},021 = 12^{lit},148 \text{ d'acide carbonique.}$$

et consommé

$$18^{gr},369 = 12^{lit},875 \text{ d'oxygène.}$$

Acide carbonique exhalé à l'heure.....	506^{cc}	$\frac{CO^2}{O} = 0,94$
Oxygène absorbé à l'heure..........	536,5	
Excès d'azote trouvé par l'analyse eudiométrique finale............................	gr 0,280	
Azote fourni par le spiromètre	0,247	
Différence...............	$0,033 = 25^{cc}$	

RÉSULTATS GÉNÉRAUX.

Mes expériences, au nombre de seize, ont porté, onze sur un cobaye et cinq sur un rat. Les animaux à l'étude étaient soumis à un régime régulier.

Voici maintenant, sous forme de Tableaux, le résumé des résultats que j'ai obtenus, réduits à 0° et $0^m,760$:

---

(1) Ces poids sont calculés en admettant que le volume de l'appareil est de $12^{lit},640$, toutes corrections faites. Ce volume, pour le calcul de l'acide carbonique est réduit à $11^{lit},290$, parce qu'il n'est pas vraisemblable qu'il en existe dans les laveurs et dans les pipettes.

A. — *Cobaye femelle adulte.*

Numéro de l'expérience.	Poids de l'animal.	Richesse en O de l'air pour 100.	Température sous la cloche.	CO^2 exhalé à l'heure.	O absorbé à l'heure.	$\frac{CO^2}{O}$.
	gr		o	cc	cc	
1....	570	20,95	17	511	544	0,92
2....	620	»	17	501	577	0,87
3....	630	»	19,8	558	608	0,92
4....	665	»	20,4	475	547	0,95
7....	670	»	18,5	530	576	0,91
		Moyennes.....	18,5	515	570,4	0,89
5....	660	66	17,2	529	607	0,87
6....	665	58	18,6	500	573	0,89
8....	680	50	18,4	504	571	0,88
		Moyennes.....	18,1	513	583	0,87
10....	655	20,95	14,5	567	630,5	0,90
11....	665	»	11,7	629	689,0	0,91
		Moyennes.....	13,1	598	660	0,91
9....	655	40	13,2	613	670	0,91

Ces onze premières expériences sur le cobaye ont duré chacune six heures. On voit nettement qu'en moyenne les différences existant entre les expériences faites dans l'air ordinaire et celles effectuées dans l'air suroxygéné sont très faibles, d'ordre purement physiologique, et qu'elles n'atteignent même pas la valeur des différences observées entre deux expériences faites à la même température dans l'air ordinaire.

B. — *Rat mâle adulte.*

Numéro de l'expérience.	Poids de l'animal.	Richesse en O de l'air pour 100.	Température sous la cloche.	CO^2 produit à l'heure.	O consommé à l'heure.	$\frac{CO^2}{O}$.
	gr		o	cc	cc	
14....	275	55	12,3	506	536,5	0,94
15....	278	20,95	12,4	525	514	1,02
13....	275	75	9	535	586	0,91
16....	281	20,95	9,1	551	569	0,97

Ces expériences ont duré chacune vingt-quatre heures, sauf l'expérience n° 13, qui, faute d'oxygène, n'a pu être prolongée au delà de seize heures. L'expérience n° 12 doit être mise à part; l'animal, blessé pendant qu'on l'introduisait dans l'appareil, s'est tapi, a dormi constamment et n'a pas mangé sa ration de pain.

Mais, si l'on compare les expériences 14 et 15, faites à la même température, ainsi que les expériences 13 et 16 qui, pour la même raison, doivent être rapprochées l'une de l'autre, on est conduit à la conclusion suivante, qui confirme les résultats de Lavoisier et Séguin et ceux de Regnault et Reiset.

Les phénomènes chimiques de la respiration ne subissent aucun changement appréciable par le fait de la suroxygénation de l'atmosphère dans laquelle ils s'accomplissent.

RECHERCHES SUR LE PHÉNOMÈNE DE LA SURCHAUFFE CRISTALLINE DU SOUFRE ET LA VITESSE DE TRANSFORMATION DU SOUFRE OCTAÉDRIQUE EN PRISMATIQUE;

PAR M. DÉSIRÉ GERNEZ.

Certains cristaux éprouvent, lorsqu'on les chauffe, une transformation en éléments cristallins d'une forme différente. Ce changement se produit brusquement, à une température déterminée pour quelques-uns, par exemple, dans le cas de la boracite étudié récemment par M. Mallard.

J'ai reconnu qu'il en est qui se comportent autrement : tel est le soufre octaédrique pour lequel l'action de la chaleur qui est nécessaire au phénomène n'est pas suffisante, de sorte que, à partir d'une température déterminée, il est

dans un état d'équilibre instable que je proposerai de désigner sous le nom de *surchauffe cristalline*. Je vais indiquer rapidement dans ce Mémoire les expériences qui établissent l'existence de cet état et qui prouvent qu'on peut le faire cesser, comme la surfusion et la sursaturation, par le contact d'une parcelle cristalline de la forme que l'on veut produire.

On sait, depuis longtemps, que le soufre octaédrique transparent, chauffé à une température voisine de son point de fusion, devient opaque et se change en prismes très petits. Tous ceux qui ont écrit sur ce sujet sont unanimes à attribuer ce changement à l'intervention seule de la chaleur, mais ils diffèrent d'opinion sur la température à laquelle il se produirait. Si l'on s'en rapporte aux assertions les plus récentes [1], le soufre octaédrique chauffé vers 110° devient prismatique, tandis que l'on trouve dans les anciens Traités de Chimie que cette transformation s'effectue à 100°. Cette divergence d'assertions ne tient pas à une erreur d'observation; car, si l'on chauffe du soufre octaédrique, sans prendre de précaution spéciale, soit à 100° soit à 110° ou aux températures intermédiaires, on constate qu'il peut se faire que la transformation se produise, mais il peut arriver aussi qu'à ces diverses températures et même après une action de la chaleur longtemps prolongée, on n'observe aucun changement. Il y a évidemment dans cette expérience une cause occasionnelle qui a échappé aux observateurs et qui fait que les uns ont pu voir le changement se produire à 100°, tandis que d'autres ne l'ont constaté qu'à 110°.

D'un autre côté, s'il était vrai que l'action de la chaleur intervînt seule pour produire le changement des octaèdres en prismes, il en résulterait évidemment qu'il serait im-

---

[1] M. MALLARD, *Action de la chaleur sur les corps cristallisés* (*Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 217).

possible de produire des octaèdres aux températures supérieures, soit à 100°, soit à 110°. Or j'ai depuis longtemps établi (1) que si, dans du soufre quelconque, maintenu en surfusion, on introduit un germe cristallin octaédrique, on le voit se développer jusqu'à solidification complète de la quantité de soufre employée. Cette expérience ne demande pour réussir que deux conditions : un peu de soin, car il faut éviter à la fois de semer d'autres cristaux que des octaèdres et de refroidir brusquement le liquide qui, dans ces deux cas, donnerait des prismes, et de la patience, car l'accroissement des octaèdres est extrêmement lent si le soufre a été chauffé à haute température.

C'est ainsi, par exemple, que du soufre maintenu en fusion cinq minutes vers 200° et refroidi ensuite dans l'eau bouillante met plus de trois heures à donner un octaèdre de 10mm de longueur. Du reste, l'expérience réussit quelle que soit la température du soufre surfondu, ne fût-elle que de quelques dixièmes de degré inférieure au point de fusion du soufre octaédrique. A quoi tient cette contradiction entre le fait que je viens de rappeler et la transformation des octaèdres en prismes aux mêmes températures ? Uniquement, comme je vais le démontrer, à ce que les expérimentateurs qui ont réalisé l'expérience introduisaient, sans s'en apercevoir, la cause déterminante du phénomène : une parcelle de soufre prismatique.

En effet, si l'on prend les précautions nécessaires pour que le soufre octaédrique ne soit soumis qu'à l'action de la chaleur, on reconnaît qu'on peut le conserver jusqu'à son point de fusion, sans qu'il éprouve de transformation, même lorsqu'on le chauffe pendant des journées entières et à diverses reprises au-dessus de 100°. Il suffit, pour cela, de le préserver du contact de parcelles, si petites qu'on les suppose, de soufre prismatique. Si l'on opère dans des

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 217.

tubes, il faut les débarrasser des poussières qu'ils contiennent toujours : or les poussières d'un laboratoire où l'on a manipulé souvent du soufre contiennent toujours, malgré les soins que l'on peut prendre, des quantités de matière qui, si petites qu'on les suppose, sont toujours suffisantes pour produire l'effet dont il s'agit. Le moyen le plus sûr pour les éliminer consiste à chauffer le tube sur toute sa longueur au moins à 300° en même temps que l'on fait passer, dans son intérieur et jusqu'au fond, un courant d'air filtré sur du coton et amené par un tube capillaire : de cette manière le soufre est brûlé, et, si l'on maintient le courant d'air pendant le refroidissement du tube, on est sûr qu'il n'y entrera pas de parcelles de soufre. On fait glisser dans le tube un morceau de soufre octaédrique prélevé à l'intérieur d'un cristal bien limpide et on ferme l'orifice par un tampon d'amiante flambé au préalable. Dans ces conditions on reconnaît facilement que l'action de la chaleur est impuissante à provoquer la transformation. Il n'en est plus ainsi dès qu'on touche la masse octaédrique avec une parcelle de soufre prismatique : aussitôt, à partir du point de contact, la transformation se produit et gagne de proche en proche toute la masse. Cette expérience réussit à coup sûr. Elle présente des caractères un peu différents suivant l'origine du soufre octaédrique employé : si l'on opère sur du soufre qui n'ait, avant de cristalliser en octaèdres, été chauffé que peu au-dessus du point de fusion, à 130° par exemple, on ne peut pas suivre les progrès de la transformation dans le bain liquide où elle s'effectue, le soufre transformé reste translucide à chaud; mais, dès qu'on le retire de ce bain pour le ramener à la température ordinaire, on voit immédiatement blanchir et devenir opaque toute la partie transformée, comme si les éléments prismatiques étaient restés réunis et ne se séparaient qu'au moment du refroidissement. Au contraire, lorsque les octaèdres proviennent de soufre primitivement

chauffé à une température élevée, on peut suivre les progrès de la dévitrification au fur et à mesure de sa production, car la masse translucide devient graduellement opaque au moment même de la transformation.

Dans tous les cas, cette propagation du phénomène, de proche en proche, sous l'influence des éléments successivement transformés, et la lenteur souvent très grande de sa marche montrent bien que l'action seule de la chaleur n'est pas suffisante pour le déterminer; car, s'il en était ainsi, on l'observerait simultanément sur tous les points de la masse qui sont à la même température, par exemple, sur toute la surface extérieure d'un cylindre de soufre plongé dans un bain à température uniforme. Ainsi l'action de la chaleur, qui est nécessaire à la production du phénomène, n'est pas suffisante et le contact d'une parcelle cristalline prismatique le détermine.

Ayant un moyen de provoquer à coup sûr la transformation des octaèdres en prismes, il est facile de faire une étude méthodique du phénomène.

C'est cette étude que j'ai réalisée en tirant parti des résultats auxquels m'avaient conduit mes recherches sur la vitesse de solidification du soufre surfondu ([1]). J'avais trouvé, en effet, que la forme octaédrique ou autre ne suffit pas pour garantir qu'on opère toujours sur le même corps dans un état physique parfaitement identique; que les opérations antérieures auxquelles le soufre a été soumis lui font subir des modifications dont on peut retrouver la trace, bien que ce corps ait été ramené à la forme octaédrique. Je me suis donc attaché, pour arriver à des conséquences rigoureuses, à ne comparer que des corps pris dans un état identique, ou dont l'origine fût parfaitement connue.

([1]) *Comptes rendus*, t. XCVII, p. 1298, 1366, 1433 et 1477, et *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 3e série, t. I, p. 239; 1884.

J'ai employé le dispositif qui m'avait servi dans les recherches auxquelles je viens de faire allusion; je puis donc, en y renvoyant le lecteur, me borner à indiquer seulement les résultats de mes expériences.

1° *Détermination de la température limite inférieure de la transformation.* — La température limite inférieure à laquelle la transformation est possible est peu différente pour les diverses variétés de soufre octaédrique; cependant, elle n'est pas rigoureusement la même chez toutes. Pour aucune d'elles il n'y a transformation à 97°,2, même au bout de plusieurs heures, mais on l'observe nettement à 97°,6 chez les octaèdres provenant de soufre fondu à basse température (127°) et produits à une température de 88°, notablement inférieure à celle de la transformation. La température à laquelle se manifeste le changement est donc supérieure à 97°,2, mais un peu inférieure à 97°,6, pour les cristaux dont il s'agit. Les octaèdres produits à 108° et provenant de soufre fondu, soit à 129°, soit aux températures beaucoup plus élevées, ne se transforment pas à 97°,6; mais ils éprouvent sûrement la transformation à 98°,4. Il n'y a donc qu'environ 0°,8 entre les températures limites inférieures du phénomène pour les diverses variétés de soufre, et l'on peut dire que toutes se dévitrifient à coup sûr à partir de 98°,4.

2° *Progression régulière de la transformation.* — Dès qu'elle est amorcée, la transformation continue avec une régularité parfaite dans le soufre octaédrique, mais à la condition expresse que tous les points de la masse se soient trouvés antérieurement ensemble dans le même état physique et à la même température. Ainsi, prenons un tube en U très étroit, dont les deux branches contiennent du soufre octaédrique n'ayant pas encore été fondu, chauffons-le dans un bain de fusion à température uniforme et constante, introduisons-le dans un bain de surfusion et produisons dans le liquide des octaèdres à température

constante; touchons ensuite ces cristaux avec un prisme : nous observerons que la durée de la dévitrification pour une colonne cylindrique de $0^m,01$ est la même dans toute la longueur de chaque branche du tube et qu'elle est aussi la même dans toutes les deux. On peut donc la considérer comme une constante dans les conditions où l'on opère. Cette quantité prend des valeurs différentes si ces conditions ne sont plus les mêmes.

3° *Influence de la température ambiante sur la vitesse de transformation.* — Toutes choses égales d'ailleurs, la durée de la transformation est d'autant plus courte qu'on l'observe à une température plus élevée. Pour donner une idée de ses variations, je vais transcrire les résultats d'observations faites sur des octaèdres provenant de soufre fondu pour la première fois à $129^o,5$ et obtenus par semis dans un bain de surfusion à $100^o,9$.

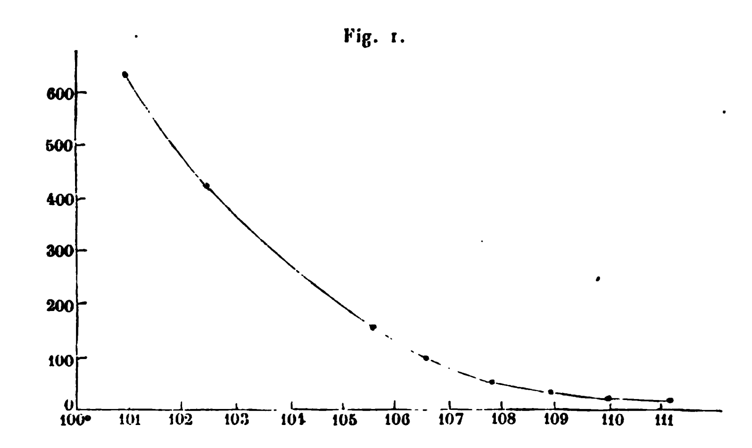
Températures de la transformation.	Durées pour 10^{mm}.
°	m s
100,9	10.40
102,4	7.8
105,6	2.46
106,5	1.31
107,8	54,5
108,9	30
110,0	25
111,2	17,6

La durée de a transformation, qui est très grande dans le voisinage de sa température limite inférieure, devient rapidement très courte à mesure que l'on se rapproche du point de fusion du soufre.

On peut suivre la marche du phénomène sur la courbe (*fig.* 1) construite en prenant les températures comme abscisses et les temps comme ordonnées.

4° *Influence de la température à laquelle les octaèdres ont été produits.* — La valeur absolue de cette durée dépend aussi de la température à laquelle on a produit les octaèdres. Pour étudier cette influence, j'ai fait des groupes d'expériences comparatives. L'un a porté sur deux tubes

Fig. 1.



dans lesquels le soufre qui n'avait pas encore éprouvé de fusion a été chauffé cinq minutes à 129°,5; l'un d'eux a été mis dans un bain de surfusion où l'on a produit des octaèdres par semis à 89°,8, tandis qu'on faisait naître dans l'autre des octaèdres à 108°. Les deux tubes étant ensuite mis simultanément dans un bain à 100°,4, voici quel a été le résultat des mesures.

Octaèdres produits à	Durées de la transformation pour 10^{mm}.
89°,8.......	$10^m.25^s$
108°..........	$35^m.11^s$

La durée de la transformation est donc bien plus grande pour des octaèdres faits à une température élevée que pour les octaèdres faits à basse température.

Je citerai encore les expériences comparatives suivantes, dans lesquelles la durée de la transformation a été mesurée à 100°,3.

Octaèdres produits à	Durées de la transformation.
100°,1	15m
110°,5	29m

On voit que les rapports entre les durées sont moindres lorsque l'on compare les octaèdres produits à des températures plus rapprochées.

On est conduit à une observation analogue par l'examen des nombres obtenus en mesurant les durées de la transformation à 100°,6 dans deux autres expériences.

Octaèdres produits à	Durées de la transformation.
100°,6	20m
111°,2	33m

Il résulte de là que les différences que l'on constate, d'abord très grandes, diminuent notablement à mesure que l'on compare les octaèdres produits à des températures plus rapprochées du point de fusion.

Comparons maintenant les durées de transformation aux diverses températures pour les octaèdres produits à des températures différentes : nous avons donné ci-dessus (page 272) les durées relatives à des octaèdres produits à 100°,9 ; si les octaèdres sont produits à 111°, on trouve :

Températures de la transformation.	Durées pour 10mm.
°	m s
101	40
103,3	14.20
110,4	33
111,2	22,7

Les durées sont donc de beaucoup plus grandes lorsqu'il s'agit d'octaèdres produits à des températures plus élevées, mais les différences que l'on trouve tendent à s'effacer à mesure qu'on observe le phénomène plus près du point de fusion.

5° *Influence de la température à laquelle le soufre a été fondu.* — Il est une circonstance qui influe sur la durée de la transformation, mais à un degré beaucoup moindre : c'est la température à laquelle on a fondu le soufre avant de le transformer en octaèdres. Cette influence ressort des expériences suivantes : on a pris deux tubes contenant du soufre n'ayant pas encore été fondu et on a chauffé pendant cinq minutes, l'un à 127°, l'autre à 187°,5 ; on les a ensuite immergés dans le même bain de surfusion à 87°,2 et l'on a semé des octaèdres dans les deux tubes. Quand tout le soufre a été octaédrique, on a mesuré la durée de la dévitrification pour $0^m,01$ et l'on a trouvé à 100° les nombres $23^m,52^s$ pour les cristaux du tube chauffé antérieurement à 129°,5 et $29^m 36^s$ pour ceux du tube qui avait été chauffé à 187°,5.

Dans deux tubes chauffés aux mêmes températures que les précédents, puis transformés en octaèdres à 108°, on a trouvé $35^m 11^s$ et $44^m 46^s$ pour les durées de la transformation mesurées à 100°,4 ; c'est une différence de $\frac{1}{4}$ environ de la valeur de la durée : elle est donc notablement plus grande que dans le groupe d'expériences précédent, et l'on voit que l'influence de la température à laquelle le soufre a été porté antérieurement est d'autant plus prononcée que les octaèdres ont été produits à une température plus élevée.

Ainsi le soufre qui a été chauffé à une température très éloignée de son point de fusion a éprouvé une modification qui ne disparaît pas même quand il a été entièrement transformé en octaèdres et qui se manifeste d'autant plus

nettement que les octaèdres ont été produits à une plus haute température. Nous allons voir que des variations dans la durée de la transformation se produisent encore dans d'autres circonstances et qu'elles sont liées aux variations dans la durée de la cristallisation que j'ai signalées antérieurement.

6° *Influence des opérations antérieures auxquelles le soufre a été soumis.* — Lorsqu'on provoque la formation d'octaèdres dans un tube contenant du soufre surfondu, j'ai montré que la durée d'accroissement des cristaux devient constante si l'on a répété plusieurs fois la fusion et la cristallisation. On reconnaît que la durée de la transformation de ces cristaux octaédriques est aussi sensiblement constante si les diverses opérations successives sont effectuées sans longue interruption, bien que chaque fois la masse octaédrique ait été transformée en éléments prismatiques.

Mais si, au lieu de produire des octaèdres après chaque fusion et d'en déterminer la transformation, on fait naître une fois des prismes dans la masse surfondue, et si, après fusion des prismes, on produit de nouveaux octaèdres, on trouve que, de même que la durée de leur cristallisation est plus lente, de même aussi la transformation est ralentie. Pour rendre évident ce résultat, je vais mettre en regard les durées d'accroissement des octaèdres pour $0^m,01$ et celles de la transformation des mêmes cristaux pour une même longueur. Je considérerai du soufre ayant déjà subi plusieurs opérations qui avaient amené la durée d'accroissement des cristaux à être constante. A chaque opération le soufre a été fondu à $129°,5$, et les octaèdres ont été produits et leur dévitrification observée à $100°,5$.

	Durées de l'allongement des cristaux.	Durées de la transformation de ces octaèdres en prismes.
	m s	m s
Première expérience....	2.35	28.30
Deuxième »	2.35	28.20
Troisième »	2.24	25.18
Quatrième »	prismes après fusion	»
Cinquième »	5.2	46.40

Il y a donc une augmentation très rapide dans la durée de la transformation et de même valeur relative que celle qu'éprouve la durée d'allongement des cristaux.

Si, après cette opération, on continuait dans le même tube à produire des octaèdres et à mesurer la vitesse de leur transformation, on reviendrait rapidement aux nombres primitifs. Le Tableau suivant résume les expériences faites dans un même tube sur du soufre différent du précédent fondu chaque fois à 129°,5 et solidifié à 100°, température à laquelle on a aussi mesuré la transformation des octaèdres :

	Durées de l'allongement des octaèdres.	Durées de leur transformation.
	m s	m
Première expérience....	2.12	77
Deuxième »	2.25	75
Troisième »	prismes après fusion	»
Quatrième »	2.45	90
Cinquième »	2.10	76
Sixième »	2.36	70

Dans ces expériences, la valeur absolue de la durée de la transformation a été très différente de celle que l'on a observée dans la série d'expériences précédentes : cela tient

à ce que les deux tubes n'avaient pas été soumis aux mêmes opérations et à ce que la température 100° à laquelle ont été faites ces dernières mesures est plus voisine de $\frac{1}{2}$ degré de la température minima à laquelle peut se produire la transformation qui est alors extrêmement lente. Du reste, l'examen de ces nombres montre bien qu'il suffit de changer tout le soufre en prismes par voie de fusion pour rendre plus difficile la transformation des octaèdres en prismes, tandis qu'on pourrait être tenté de croire, en jugeant les choses *a priori*, que la formation antérieure des prismes rendrait plus facile et par suite plus rapide la transformation ultérieure des octaèdres en éléments prismatiques.

En résumé, cette étude des circonstances de la transformation des octaèdres en prismes au contact d'un cristal prismatique montre bien que, sous la forme octaédrique, les cristaux de soufre produits dans les circonstances que j'ai signalées ne sont pas physiquement identiques, et il n'est pas douteux que l'examen des diverses propriétés de ces cristaux ne mette en évidence les changements que j'ai constatés par deux voies distinctes conduisant à la même conséquence, la mesure de la durée de leur accroissement et celle de la vitesse de leur transformation en éléments prismatiques.

J'ajouterai, en terminant, que cette transformation des octaèdres en prismes sous la même influence permet d'expliquer un fait qui ne manque pas de surprendre lorsqu'on suit, dans du soufre surfondu, préalablement chauffé entre 170° et 220°, l'accroissement très lent d'un cristal octaédrique qu'on y a semé.

Si le tube employé est un peu large ou si, après le développement d'une colonne octaédrique, on n'a pas pris soin d'empêcher la chute dans ce tube des poussières du laboratoire, il arrive subitement que le soufre liquide qui baigne la pointe octaédrique du cristal se solidifie brus-

quement en donnant des prismes qui envahissent en quelques secondes toute la masse liquide. Si alors on retire le tube du bain de surfusion, on trouve que les octaèdres transparents deviennent subitement opaques d'un bout à l'autre : ils sont dévitrifiés.

Ce résultat s'interprète facilement : il tient à ce que pendant l'expérience il est tombé accidentellement dans le tube qui contenait ces octaèdres une parcelle prismatique qui les a dévitrifiés de proche en proche, et comme, dans les conditions de température que j'indique, l'accroissement des octaèdres est beaucoup plus lent que la transformation des octaèdres en prismes, il arrive bientôt que la transformation gagne sur l'accroissement des cristaux, comme on peut s'en assurer en suivant l'opacité qui se montre dans les octaèdres à mesure qu'ils se dévitrifient; il arrive un moment où un élément prismatique se produit au contact du liquide, qui cristallise alors rapidement. C'est du reste un fait que l'on peut provoquer à volonté et dont on peut suivre facilement tous les détails, de même qu'on peut aussi l'empêcher de se produire si l'on préserve l'orifice du tube de la chute accidentelle des poussières de soufre.

SUR LA PERSÉITE, MATIÈRE SUCRÉE ANALOGUE A LA MANNITE;

PAR MM. A. MUNTZ ET V. MARCANO.

L'avocatier (*Laurus persea*) est un arbre de taille moyenne qui est très répandu dans les régions tropicales. Il pousse spontanément; il est rare qu'on le plante. Au bout de quatre à cinq ans, il est en plein rapport et donne alors de 300 à 500 fruits chaque année. Ce fruit ua n pé-

ricarpe charnu, très riche en huile comestible, et une graine d'apparence ligneuse.

La graine de l'avocatier a été examinée dès 1831 par M. Avequin, pharmacien à Saint-Domingue ([1]), qui y indique la présence d'une grande quantité de mannite.

M. Melsens ([2]) soumit à l'analyse cette mannite de l'avocatier et trouva qu'elle avait la même composition élémentaire que la mannite de la manne.

Peckolt ([3]) a donné une analyse de la pulpe de l'avocatier, mais il n'y signale pas la présence de la mannite.

Ayant eu l'occasion d'examiner le fruit de l'avocatier, nous avons été frappés des différences qui existaient entre le sucre qui y est contenu et la mannite ordinaire. Nous avons soumis ce sucre à l'étude et nous avons constaté qu'il constituait une espèce nouvelle, analogue à la mannite.

Nous lui avons donné le nom de *perséite,* qui rappelle son origine.

Préparation. — La préparation en est facile; nous l'extrayons de préférence de la graine; mais la pulpe du fruit en renferme également et peut servir à sa préparation. Deux procédés différents peuvent être employés :

1° On coupe la graine en tranches, on la dessèche et on la passe au moulin; la poudre obtenue est traitée à plusieurs reprises par l'alcool faible (à 75°-80°) bouillant. Les liqueurs alcooliques sont distillées et le résidu, étendu d'eau, est traité par du sous-acétate de plomb, dont l'excès est enlevé par l'hydrogène sulfuré. En concentrant la liqueur à un petit volume, elle dépose le sucre, pendant l'évaporation, sous la forme d'une poudre farineuse. Après le refroidissement, on exprime fortement la masse

---

([1]) *Annales de Chimie médicale, Pharmacie et Toxicologie*, t. VII, p. 267; 1831.

([2]) *Journal de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 109.

([3]) *Archives de Pharmacie d'Allemagne*, t. CXLVII, p. 116 à 118.

cristalline, on la redissout dans l'eau, avec addition de noir animal et l'on concentre de nouveau. Après une nouvelle expression, on réduit en poudre et l'on traite par l'alcool à 90° bouillant, qui laisse déposer le sucre, par le refroidissement, en une masse cristalline très volumineuse, parfaitement blanche et déjà à l'état de pureté presque complète. Une seconde cristallisation dans l'alcool donne un produit tout à fait pur.

2° Un autre procédé qui pourrait être employé de préférence, si l'on voulait préparer de grandes quantités, consiste à râper ou à écraser la graine fraîche et à l'imbiber de quatre ou cinq fois son poids d'eau, à laquelle on a ajouté 2 à 3 pour 100 d'une solution de sous-acétate de plomb marquant 30° B. On laisse digérer pendant deux ou trois jours, en remuant fréquemment. Au bout de ce temps on exprime, on traite la liqueur par du sous-acétate de plomb, jusqu'à cessation de précipité, puis, après filtration, par l'hydrogène sulfuré, pour enlever le plomb en excès; on presse fortement la pâte cristalline obtenue par la concentration et le refroidissement. De nouvelles cristallisations, dans l'eau d'abord avec addition de noir animal, dans l'alcool bouillant ensuite, donnent un produit pur.

Composition. — L'analyse organique a donné les résultats suivants :

I. Matière, $0^{gr},663$, ne laissant pas de cendres. Obtenu :

Acide carbonique..	$0^{gr},9635$ =	Carbone	$0^{gr},2628$
Eau.............	$0^{gr},4550$ =	Hydrogène.....	$0^{gr},0505$

Soit pour 100 :

Carbone	39,62
Hydrogène	7,62

II. Matière, $0^{gr},893$, laissant moins de $0^{gr},0005$ de cendres. Obtenu :

Acide carbonique..	$1^{gr},300$ =	Carbone	$0^{gr},3545$
Eau.............	$0^{gr},610$ =	Hydrogène.....	$0^{gr},06777$

Soit pour 100 :

Carbone	39,68
Hydrogène	7,59

La théorie exige pour la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$

Carbone	39,56
Hydrogène	7,69

M. Melsens [1] avait trouvé pour la *mannite* de l'avocatier :

	I.	II.
Carbone	39,9	39,8
Hydrogène	7,7	7,6

Cette matière est donc un isomère de la mannite et répond à la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$.

Propriétés physiques. — Son point de fusion, qu'on peut observer avec une grande netteté, est situé entre 183°,5 et 184°. Il est donc très différent de celui de la mannite (164° à 164°,5 pris avec le même thermomètre) et identique avec celui de la dulcite de la manne de Madagascar qui nous a donné 183°,5.

Elle est très soluble dans l'eau chaude.

	Perséite.
	gr
100cc de solution saturée à 74° contiennent ...	44
100cc » à 46°,5 » ...	33
100cc » » 35° » ...	19,3

Elle l'est peu dans l'eau froide :

	Perséite.
	gr
100cc de solution saturée à 18° contiennent ...	6,9
100cc » à 14° » ...	6,3

Cette dernière solubilité ne diminue pas beaucoup lorsqu'on se rapproche de 0°.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 109.

Par la concentration ou par le refroidissement d'une solution aqueuse concentrée, la perséite se dépose sous la forme d'une masse farineuse qui se prend en mamelons durs par la dessiccation.

Sa solubilité dans l'alcool froid est très faible; elle augmente notablement avec la température. Une solution saturée à l'ébullition abandonne par le refroidissement la plus grande quantité du sucre sous la forme d'aiguilles d'une ténuité extrême, qui forment une masse volumineuse, très semblable à celle que produit la mannite dans les mêmes conditions.

On n'a pu obtenir dans aucun cas des cristaux mesurables; en examinant au microscope la masse qui se dépose, soit de la solution aqueuse, soit de la solution alcoolique, on voit un enchevêtrement d'aiguilles longues et fines, ayant la forme de prismes droits à base rectangulaire.

Examinée au polarimètre, même en solution concentrée, la perséite n'a donné aucune déviation de la lumière polarisée; mais, en ajoutant du borax à cette solution, on observe une déviation à droite assez sensible.

Une solution de 4 pour 100 de perséite donne une déviation de.	0°, 00
Cette même solution saturée de borax donne.	+ 0°, 55

Après vingt-quatre heures le résultat est le même.

Dans les mêmes conditions,

Une solution de 4 pour 100 de mannite de la manne donne une déviation de	— 0°, 03
Cette même solution saturée de borax donne.	+ 2°, 00

La dulcite de Madagascar ne donne dans ces conditions aucune déviation, ni avant, ni après l'addition de borax.

Propriétés chimiques. — La perséite, traitée ou non par les acides étendus agissant à chaud, est sans action sur les liqueurs cuivriques; elle ne subit pas la fermentation alcoolique proprement dite.

L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique, sans donner naissance à de l'acide mucique, ce qui distingue ce sucre de la dulcite, dont son point de fusion le rapproche.

Traitée par un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, elle donne naissance à un composé trinitré qui détone avec violence par le choc et qui se décompose peu à peu en émettant des vapeurs rutilantes, au bout de quelques jours à une température de 60° à 70°, plus lentement à la température ordinaire.

Il reste un composé binitré, susceptible également de se décomposer à la longue.

Le composé trinitré est à peine soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer, par le refroidissement, en masse cristalline volumineuse. Il est assez soluble dans l'éther. La nitroperséite a un faible pouvoir rotatoire dextrogyre. Une solution dans l'alcool éthéré, contenant $2^{gr},80$ de nitroperséite dans 100^{cc} a donné une déviation de $+0°,12$, ce qui conduit, avec la formule de M. Berthelot, à un pouvoir rotatoire de $+2°,1$.

La perséite, chauffée vers 250°, dégage de l'eau sans se colorer fortement et se transforme partiellement en un corps analogue à la mannitane de M. Berthelot.

Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle donne un acide sulfoconjugué. Le sulfopersitate de baryte s'obtient en masse solide, légèrement jaunâtre. Les combinaisons de la perséite paraissent d'ailleurs analogues à celles de la mannite.

Rôle physiologique. — La proportion de perséite contenue dans la graine, prise à divers degrés de maturité, a

varié de 6 à 8 pour 100 de la matière sèche; mais ce n'est pas dans la graine seulement qu'on la rencontre; le péricarpe charnu et huileux en renferme également et, suivant le degré de maturité, de 1,8 à 6,3 pour 100 de la matière sèche. Les feuilles de l'avocatier, sèches, en ont donné près de 2 pour 100. Ce sucre est donc très répandu et peut s'obtenir en abondance, puisqu'il existe dans les feuilles et dans toutes les parties du fruit d'un arbre qui est très commun sous les tropiques.

La facilité avec laquelle il cristallise rend sa préparation très simple; le jour où l'on trouverait une application à ce sucre ou à ses dérivés, on pourrait en obtenir de grandes quantités à un prix peu élevé.

Le grain de l'avocatier est amylacé, la pulpe du fruit est charnue et contient une grande quantité d'une huile jaune, épaisse, dont on se sert, dans les pays tropicaux, pour l'alimentation; pour la préparer, les indigènes du Venezuela abandonnent à la fermentation les fruits mûrs, puis les font bouillir avec de l'eau et recueillent l'huile qui surnage. Le fruit sert aussi fréquemment à l'engraissement des porcs et de la volaille.

Pour déterminer le rôle que joue ce sucre dans les transformations dont le fruit est le siège, on a examiné des fruits pris à divers degrés de maturité. On a d'abord déterminé le rapport des diverses parties du fruit entre elles, à trois états successifs de maturité.

1° Cinq fruits du même arbre, pris dans les premiers temps de la maturation, au moment où le grain pouvait être détaché de la pulpe, ont donné :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Cosse	6 gr	9 gr	6 gr	7 gr	7 gr
Pulpe	86	92	77	89	94
Grain	41	45	31	43	37
Poids total	133	146	114	139	138

Un fruit d'une autre variété plus petite, au même degré de maturité, a donné :

Cosse	7
Pulpe	66
Grain	13
Poids total	86

D'autres fruits, plus avancés, mais encore peu mûrs, ont donné :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
	gr	gr	gr
Cosse	11	10	11
Pulpe	109	106	135
Grain	61	60	50
Poids total	181	176	196

Enfin le fruit mûr a donné :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
	gr	gr	gr	gr	gr
Cosse	25	25	20	20	26
Pulpe	265	267	141	135	264
Grain	80	81	35	65	76
Poids total	370	373	196	220	366

Le grain et la pulpe ont été examinés séparément au point de vue de leur composition chimique. La perséite a été extraite par l'alcool bouillant et dosée en nature à l'état cristallisé.

Voici les résultats de ces analyses :

Fruit de l'avocatier.

		Pour 100 de matière sèche.					Matière sèche pour 100 de matière fraîche.
		Huile.	Perséite.	Saccharose.	Glucose.	Amidon.	
u commencement de la maturité..	pulpe..	35,9	6,0	0	10,0	2,3	23,4
	grain..	2,3	7,5	1,2	3,5	21,2	36,2
eu mûr.........	pulpe..	47,7	non dosée	2,0	6,8	1,7	23,2
	grain..	2,5	7,0	1,2	2,3	16,4	30,3
on entièrement mûr............	pulpe..	49,7	6,3	0	5,0	1,0	26,5
	grain..	1,8	7,9	1,0	2,0	9,0	37,5
ûr..............	pulpe..	59,9	1,7	0,5	2,0	0,3	20,5
	grain..	1,6	6,5	0,6	2,0	4,0	42,6

Ce Tableau montre l'abondance de la perséite à tous les moments de la maturité; on remarque cependant que, dans la pulpe du fruit tout à fait mûr, la proportion s'en est considérablement abaissée, en même temps que la quantité d'huile a augmenté. Ce fait permet de penser que la perséite concourt à la formation des corps gras. Une action analogue se produit dans la maturation de l'olive. M. S. de Luca a montré que la mannite contenue dans la pulpe de ce dernier fruit diminue à mesure que l'huile augmente.

Dans l'avocatier le glucose diminue également à mesure que l'huile se produit.

Peu de fruits sont aussi riches en matière grasse que celui de l'avocatier, puisque la pulpe en contient jusqu'à 60 pour 100 de son poids de matière sèche. L'avocatier peut être appelé à bon droit l'olivier des régions tropicales.

Pour le grain nous voyons la proportion de perséite rester sensiblement constante, variant entre 6 et 8 pour 100. Quant à l'amidon qui y existe en forte proportion dans les premiers temps, il disparaît presque en totalité à l'époque de la maturité, où les corps pectiques et cellulosiques existent en abondance.

Pendant la germination la perséite disparaît, servant

probablement d'élément respiratoire à la jeune plante. Une graine pesant 57^{gr} et contenant à l'origine 2^{gr} de perséite n'a plus donné, une fois la jeune plante développée, une quantité appréciable de ce corps.

Nous n'avons pas encore pu déterminer la nature du saccharose et du glucose qui existent dans le fruit de l'avocatier; nous nous occupons de les isoler et de rechercher s'ils ont un rapport de constitution avec la perséite. Il sera intéressant de voir si leur hydrogénation par l'amalgame de sodium donnera naissance à la perséite.

Le corps dont nous venons de décrire les principaux caractères nous paraît surtout intéressant par son abondance et par la facilité de sa préparation.

MÉMOIRE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA VALEUR ALIMENTAIRE DES DIVERSES PARTIES DU GRAIN DE FROMENT;

PAR M. AIMÉ GIRARD.

---

§ I. — OBJET DES RECHERCHES EXPOSÉES DANS CE MÉMOIRE.

Les grains des céréales et les grains du froment surtout ont été, depuis un demi-siècle, l'objet de recherches nombreuses.

Soumis à l'examen anatomique ou à l'analyse chimique, tantôt dans leur entier, tantôt dans quelques-unes de leurs parties, ces grains ont fourni à MM. Dumas, Boussingault, Payen, Peligot, Trécul, Krocher, Horsford, Poggiale, Graham, Millon, Mège-Mouriès, Lawes et Gilbert, Barral, Rathay, Kick, Vogl, etc., l'occasion, quelquefois de découvertes importantes, toujours au moins d'intéressantes observations.

Malgré tout cependant, le point de vue principal dont, au cours de leurs recherches, ces savants s'étaient préoccupés ne paraît pas fixé sans conteste; et, pour beaucoup de personnes, c'est aujourd'hui encore une question qui se pose que celle de savoir de quelle façon il convient de préparer les grains du froment, pour les mieux approprier aux besoins de l'alimentation humaine.

Les résultats que fournissent les divers modes suivant lesquels ces grains sont, par le meunier d'abord, par le boulanger ensuite, transformés en vue de cette appropriation, se montrent très différents, en effet. Tantôt le pain qu'on obtient des produits ainsi fabriqués est blanc et léger; tantôt, au contraire, il est bis et lourd. Sur la valeur alimentaire de ces pains, on voit aujourd'hui encore

les opinions différer : pour les uns, il convient de faire concourir à leur préparation tous les produits de la mouture, le son aussi bien que la farine; pour d'autres, le son, les farines bises en doivent être absolument exclus; pour quelques-uns enfin, c'est à un terme moyen qu'il convient de s'arrêter.

Ces divergences d'opinion en face d'une question qui, à un si haut degré, intéresse l'alimentation humaine, m'ont depuis longtemps conduit à reprendre l'étude détaillée des grains du froment, non pas en les considérant dans leur entier, cette étude a été faite en 1850 par M. Peligot de la façon la plus complète ([1]), mais en les considérant, au contraire, séparément et successivement, dans leurs différentes parties. J'ai ainsi cherché à fixer la proportion relative des divers tissus dont chaque grain de froment est composé, à établir la composition chimique personnelle et à reconnaître la valeur alimentaire de chacun d'eux, de façon à permettre, à l'aide de ces documents, la détermination des conditions vers lesquelles doivent tendre les procédés de la meunerie rationnelle.

Commencées, il y a dix ans, à la suite des observations qu'il m'avait été donné de faire en Autriche (1873) sur les avantages obtenus par l'emploi de la mouture haute, ces recherches, dont les résultats partiels ont été, à plusieurs reprises, communiquées dans mes Leçons au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'Institut agronomique, ont acquis un intérêt particulier, en présence des transformations et des progrès que l'art du meunier cherche à réaliser en ce moment, en substituant à l'action brusque de la meule de pierre l'action progressive des engins métalliques.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXIX, p. 5.

§ II. — Distinction botanique et séparation technique des diverses parties du grain.

C'est à Payen qu'on doit les premières notions exactes sur l'histologie du grain de froment ([1]); à ces notions un peu sommaires, M. Trécul est venu ensuite donner, par une étude approfondie des diverses parties du grain, une précision parfaite ([2]).

Chacun sait aujourd'hui, grâce à ces travaux, que le grain de blé est composé de deux parties : le péricarpe et la graine. Dans le péricarpe formé par le développement des parois de l'ovaire, l'examen microscopique fait reconnaître trois membranes superposées; dans la graine formée par le développement de l'ovule, cet examen microscopique fait de même reconnaître, autour de l'albumen farineux auquel l'embryon est attaché, trois membranes superposées également : le tégument séminal, l'endoplèvre et le testa.

Cependant, cette distinction si nette en péricarpe et en graine n'a rien de commun avec la division matérielle des grains de froment que déterminent nos procédés de mouture, et c'est à faire des divers tissus dont le grain est composé un départ tout différent que tendent ces procédés. Du fait de ce départ, on voit, d'un côté, les membranes extérieures de l'albumen rester réunies à celles du péricarpe pour constituer les sons; d'un autre côté, les cellules glutineuses et amylacées du périsperme fournir, par leur écrasement, les farines premières; d'un autre, enfin, ces deux produits : sons et farines mélangés ensemble, mélangés aussi aux débris de l'embryon, donner naissance aux matières inférieures: farines bises, petits sons, etc.

([1]) *Mémoires des Savants étrangers*, t. IX, p. 11, année 1846.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 450, année 1857.

Quel que soit le procédé de mouture employé, c'est toujours vers un résultat de cette sorte qu'on le voit tendre ; de telle façon que, en se plaçant au point de vue de la pratique et pour étudier les procédés de la meunerie, c'est autrement que ne le fait l'anatomiste, qu'il convient de grouper les différentes parties dont le grain de froment est composé.

Dans ce grain, il convient de considérer alors trois parties essentielles : en premier lieu, l'enveloppe, qui comprend non seulement le péricarpe, mais encore les téguments extérieurs du périsperme; en second lieu, le germe, c'est-à-dire l'embryon détaché de l'albumen; en troisième lieu, enfin, l'amande farineuse, c'est-à-dire le périsperme débarrassé de ses téguments extérieurs.

Ces trois parties essentielles du grain, considéré au point de vue de la mouture qu'il doit subir, c'est chose aisée que de les reconnaître et de les caractériser. Pour y parvenir, il suffit de faire, comme le montrent les vues photomicrographiques n°s 1 et 2 [1], une coupe longitudinale ou transversale du grain de froment; sur l'une comme sur l'autre, on voit alors se dessiner nettement l'albumen farineux *b* portant à la base l'embryon *a*, et qu'entourent de tous côtés les six téguments successifs dont l'enveloppe *c* est constituée, téguments qui, remontant d'abord le long du sillon, rentrant ensuite sous forme de crochet à l'intérieur de l'albumen, constituent à celui-ci, et de tous côtés, un manteau protecteur. Sur les détails d'organisation de ces diverses parties, je n'insisterai pas pour le moment. Les faibles agrandissements (12 diamètres seulement pour la vue n° 1

---

(1) LÉGENDE DES VUES N°s 1 ET 2 (*Pl. I*).

a, embryon.
b, albumen farineux.
c, enveloppe.
d, poils.

et 17 diamètres pour la vue n° 2) que j'ai dû adopter, afin de pouvoir reproduire photographiquement, sous le microscope, l'ensemble du grain de froment, ne permettraient pas de les étudier utilement; c'est à un agrandissement plus considérable que, dans les paragraphes suivants, cette étude se présentera.

Dosage des trois parties principales du grain de froment. — Mais aussitôt ces trois produits essentiels reconnus et caractérisés, un problème se pose dont l'importance est capitale au point de vue de la recherche des conditions de travail auxquelles l'art de la meunerie doit s'attacher. Ce problème, c'est celui de la détermination des quantités proportionnelles d'enveloppe, de germe et d'amande dont la réunion constitue le grain de froment.

La solution en est plus difficile qu'elle ne semble au premier abord. C'est chose malaisée, en effet, que d'isoler en un groupe unique les six téguments dont l'amande farineuse est entourée.

Divers moyens ont été proposés pour y parvenir, mais aucun d'eux ne donne de résultats satisfaisants; et, après les avoir essayés tous, j'ai fini par les abandonner et par recourir, pour isoler l'enveloppe du blé dans son ensemble, à un artifice simple que j'ai fait connaître pour la première fois au mois de novembre 1873 avec les résultats qu'il fournit, et qui repose sur les différences que présentent, une fois le grain convenablement mouillé, d'un côté, l'adhérence des téguments entre eux, d'un autre, l'adhérence du tégument interne du périsperme à ce périsperme lui-même ([1]).

Des grains en nombre quelconque (25 à 50 suffisent

([1]) M. le Professeur Kick, de l'Institut polytechnique de Prague, auquel la connaissance des résultats publiés par moi n'était pas parvenue, a décrit en 1878 (*OEsterr.-ungar. Muller-Zeitung*, n° 1, 1879), un procédé reposant sur le même principe.

pour obtenir un résultat exact) sont pesés, puis immergés dans l'eau distillée et abandonnés au contact de celle-ci pendant un temps qui, suivant la dureté du grain, peut varier de trois à six jours.

L'immersion, en tout cas, est prolongée jusqu'à ce que l'amande, imprégnée d'eau dans toute sa masse, ait acquis un commencement de plasticité, sans cependant être encore passée à l'état de bouillie. Dans ces conditions, et du fait de l'hydratation du gluten, la masse farineuse perd l'adhérence si forte qu'à l'état de siccité elle possède vis-à-vis du premier tégument qui la recouvre, tandis que l'adhérence des téguments successifs entre eux ne subit pas de modification marquée.

La question se ramène alors à l'exécution d'un départ mécanique entre, d'un côté, l'ensemble des téguments dont l'enveloppe est formée et, d'un autre, l'amande farineuse avec laquelle le germe se trouve entraîné.

Les résultats fournis par ce départ seraient cependant entachés d'inexactitude si, au cours de l'immersion du grain, on voyait celui-ci abandonner à l'eau, dans laquelle il est plongé, une quantité notable de matières solubles. Il n'en est rien heureusement, et l'expérience montre que, tant que le grain n'est pas pénétré par l'eau jusqu'en son milieu, c'est à un mouvement d'endosmose que le travail physique se borne, ou que, du moins, le mouvement d'exosmose est assez faible pour que les quantités de matières solubles enlevées au grain soient négligeables.

Une expérience exécutée, en laissant immerger dans une même eau et pendant cinq jours un poids de 150^{gr} de blé poulard d'Australie, a montré que les quantités de matières solubles enlevées au grain entier par l'eau qui l'entoure ne dépassent pas, dans ces conditions, 0^{gr},865, soit 0,59 pour 100 du poids de ce grain.

Une autre expérience, exécutée en faisant digérer pendant six jours et dans six eaux consécutives 50^{gr} de blé

Galland, a abouti à la solubilisation de $0^{gr},340$ de matières, soit 0,68 pour 100 du poids du grain.

Ces quantités sont telles qu'elles ne peuvent influer d'une manière sensible sur les résultats fournis par l'application au grain, du procédé de départ mécanique de l'enveloppe et de l'amande dont j'ai plus haut indiqué le principe.

Pour opérer ce départ, chaque grain mouillé est, à l'aide d'une lame tranchante, recoupé suivant le sillon et séparé ainsi en ses deux lobes. Couché alors sur une lame de verre, retenu par une aiguille ou par une pince fine, chaque lobe est fouillé à l'aide d'une lame de bois arrondie et à arêtes mousses, et, sous l'action de cet outil, que l'opérateur a soin de maintenir toujours mouillé, débarrassé peu à peu de la masse farineuse et demi-plastique dont il est rempli. La solidité du tégument interne est telle, d'ailleurs, que l'on peut, sans craindre de le déchirer, le frotter énergiquement et, par ce frottement, enlever les dernières traces de gluten et d'amidon qui pourraient y être restées adhérentes.

Soumis à ce traitement mécanique, chaque lobe laisse entre les mains de l'opérateur une petite coquille nette et propre, qu'il suffit, après l'avoir réunie aux produits semblables fournis par un nombre de grains suffisant, de sécher à 105° à 110° et de peser pour en déduire le poids de l'enveloppe.

Quant au germe, c'est à sec qu'il convient de le séparer du grain et de le recueillir. Le grain, couché sur le dos, est refendu suivant le sillon, à l'aide d'une lame fine dont on limite l'action, de façon qu'elle s'arrête immédiatement au-dessous du germe lui-même. Sur l'un des deux lobes ainsi séparés, ce germe apparaît alors toujours bien en vue, saillant au dehors, et en une situation telle qu'il devient aisé de l'enlever à l'aide d'une pince effilée. Le poids en est, du reste, si faible que, pour avoir un résultat

exact, il convient d'opérer sur 50 à 100 grains au moins.

C'est en suivant la marche, que je viens de décrire que j'ai pu réussir à déterminer, pour un certain nombre de blés, les proportions relatives d'enveloppe, de germe et d'amande farineuse entrant dans la composition du grain.

Le Tableau ci-dessous résume les résultats que j'ai ainsi obtenus :

	Eau.	Enveloppe sèche.	Germe sec.	Amande sèche.
Blé rouge d'Ecosse.....	15,53	13,25	1,17	70,05
Blé poulard d'Australie.	13,60	12,76	1,22	72,22
Blé de Flandre........	14,66	13,05	1,58	70,71
Blé de Noé...........	14,69	11,65	1,06	72,60
Blé de Pologne........	12,59	12,62	1,21	73,58
Blé de pays..........	14,81	11,45	1,26	72,48
Blé de pays..........	15,14	11,21	1,42	72,23

Si, d'ailleurs, on admet que l'état d'hydratation des diverses parties du grain est le même, que l'eau contenue dans ce grain, en un mot, s'y répartit proportionnellement à leur poids sur l'enveloppe, le germe et l'amande, on voit, pour les blés ci-dessus, considérés en l'état de siccité normale que l'atmosphère ambiante leur impose, les trois parties constitutives du grain se présenter dans les proportions suivantes :

	Enveloppe.	Germe.	Amande.
Blé rouge d'Écosse........	15,68	1,39	82,93
Blé poulard d'Australie.....	14,77	1,41	83,82
Blé de Flandre...........	15,29	1,85	82,86
Blé de Noé...............	13,65	1,24	85,11
Blé de Pologne...........	14,45	1,38	84,17
Blé de pays..............	13,44	1,48	85,08
Blé de pays..............	13,26	1,57	85,17

Les sept échantillons dont la composition se trouve établie par les analyses précédentes étant, du reste, des échantillons courants, on peut admettre, sans crainte d'erreurs sérieuses, que les blés de bonne qualité offerts à la meunerie

par le commerce des grains renferment, en moyenne, sur 100 parties :

Enveloppe	14,36
Germe	1,43
Amande	84,21
Total	100,00

Quelle est la composition chimique de ces trois parties essentielles du grain de blé? quelle en est la valeur nutritive? faut-il les faire toutes trois concourir à l'alimentation de l'homme? convient-il au contraire de rejeter quelqu'une d'entre elles? C'est ce que maintenant je me propose d'examiner.

§ III. — Étude de l'enveloppe entourant l'amande farineuse.

Constitution anatomique de l'enveloppe. — Ainsi que je l'ai précédemment indiqué [1], l'étude anatomique de l'enveloppe qui entoure l'amande farineuse du grain de froment a été esquissée en 1837 par Payen, approfondie en 1857 par M. Trécul, et depuis longtemps doit être considérée comme complète. Un simple coup d'œil jeté sur les vues micrographiques 3 et 4, que j'ai jointes à ce Mémoire, suffira pour rappeler les détails de son organisation.

Sous le n° 3 j'en ai reproduit, à l'agrandissement de 180 diamètres [2], une coupe longitudinale, c'est-à-dire parallèle à la direction du sillon ; sous le n° 4 une coupe transversale, c'est-à-dire perpendiculaire à cette direction même.

Sur l'une comme sur l'autre de ces vues, l'épaisseur des

(1) Page 291.

(2) L'agrandissement de diverses vues jointes à ce Mémoire est toujours indiqué par les dimensions du quadrillé dont chaque division représente, mais à des échelles variables suivant cet agrandissement, $\frac{1}{10}$ de millimètre.

téguments réunis atteint $\frac{1}{10}$ de millimètre environ. Jamais je ne l'ai vue s'abaisser au-dessous de ce chiffre; quelquefois, mais rarement, elle est un peu plus considérable, et on la voit se rapprocher de $\frac{1,25}{10}$ à $\frac{1,50}{10}$ de millimètre.

En général, c'est à peu près par moitié que cette épaisseur se répartit entre les téguments du péricarpe et les téguments de la graine.

A la constitution du péricarpe, intervient d'abord l'épicarpe *a*, d'une minceur extrême, puis le mésocarpe *b*, représentant à lui seul le tiers environ de l'ensemble, formé de cellules allongées, étagées sur deux et trois rangs quelquefois, parallèles à la direction du sillon, et se présentant conséquemment par leur côté long sur la vue n° 3 (¹), par leur côté court sur la vue n° 4, enfin l'endocarpe *c*, formé d'un seul rang de cellules perpendiculaires à la direction des cellules du mésocarpe, à la direction du sillon, par conséquent, et se présentant par leur côté court sur la vue n° 3, par leur côté long sur la vue n° 4; au-dessous du péricarpe, se rencontrent les trois téguments qui, appartenant à la graine proprement dite, en entourent de toutes parts l'amande farineuse; c'est d'abord le testa *d* coloré tantôt en jaune, tantôt en rouge, fait de cellules aplaties dont les parois se touchent à ce point que son image, lors de la reproduction photographique, s'accuse par une simple ligne noire. C'est ensuite l'endoplèvre *e*, dont M. Trécul a si nettement indiqué le mode de formation et dont la reproduction photographique permet de caractériser la constitution en longues cellules écrasées et à pa-

(¹) LÉGENDE DES VUES N°s 3 ET 4 (*Pl. I*).

a, épicarpe.
b, mésocarpe.
c, endocarpe.
d, testa.
e, endoplèvre.
f, tégument séminal.

rois presque tangentes. C'est enfin le tégument séminal ou membrane embryonnaire, formé de grosses cellules transparentes, de section rectangulaire, à angles arrondis et à surface généralement convexe du côté de l'albumen. Directement attachées à cet albumen, les cellules du tégument séminal se montrent, à l'intérieur, remplies, tantôt complètement, tantôt incomplètement, d'une matière jaunâtre que l'on a regardée jusqu'ici comme granuleuse, mais qui, à mon avis, doit être considérée comme compacte, et dont l'apparence granuleuse ne doit être attribuée qu'à la dissémination à travers la masse entière d'une huile qu'on y rencontre sous forme de globules innombrables et d'une petitesse infinie.

Composition chimique de l'enveloppe. — Mais, si la constitution anatomique de l'enveloppe qui entoure l'amande farineuse du grain de froment est bien connue, il n'en est pas de même de la composition chimique des divers téguments dont cette enveloppe est faite. Sur cette question, on ne possède, il faut le reconnaître, que des données sommaires.

A ces données sommaires, je me suis efforcé de substituer des renseignements précis, renseignements dont la possession m'a paru indispensable à la poursuite du but que je me suis proposé dans la première partie de ce travail, c'est-à-dire à la détermination des tissus qui, dans le grain de froment, possèdent une composition chimique qui permette de leur supposer une valeur alimentaire.

Si, en effet, après avoir préparé de l'enveloppe de froment bien pure, après l'avoir débarrassée d'amande et de germe, on la soumet à l'analyse, on reconnaît aussitôt que cette enveloppe est particulièrement riche en matières azotées.

C'est entre 2,80 et 3,10 pour 100 qu'on voit alors osciller les proportions d'azote que contient cette enveloppe préala-

blement desséchée à 105°. C'est à 3 pour 100 qu'on la peut fixer en moyenne; d'où résulte, pour cette enveloppe, une richesse en matières azotées qui n'est pas moindre de 18,75 pour 100.

Or c'est à un chiffre notablement moindre que s'élève, en général, la richesse en azote, et, par suite, en matières azotées, des farines les plus pures, c'est-à-dire des meilleurs produits alimentaires fournis par la mouture de l'amande. C'est entre 1,9 et 2,2 pour 100 que cette richesse en azote oscille d'habitude pour les farines desséchées de première qualité, et c'est dans des cas de culture exceptionnelle seulement qu'on voit, comme l'a montré M. Boussingault, cette richesse s'élever à 3 pour 100 ([1]).

Ce n'est pas tout, et, dans cette enveloppe, la combustion directe permet de reconnaître une proportion de matières minérales, particulièrement phosphatées, qui s'élève à 4,68 pour 100.

De cette grande richesse de l'enveloppe en matières azotées et en matières minérales résulte, au point de vue de l'étude des procédés de la meunerie, la nécessité, d'une part, de se préoccuper, au premier chef, de l'introduction de tout ou partie de cette enveloppe dans le compost alimentaire; d'une autre, de rechercher si les 18,75 pour 100 de matière azotée et les 4,68 pour 100 de matière minérale que l'analyse y fait reconnaître sont également répartis dans les divers téguments qui la constituent, ou, au contraire, localisés dans quelques-uns d'entre eux.

Examen miroscopique. — L'étude qualitative de l'enveloppe entière sous le microscope, et à l'aide des réactifs ordinaires, fournit déjà à ce sujet des renseignements intéressants. Au contact de ces réactifs, en effet, on voit les téguments qui forment le péricarpe, d'un côté, les tégu-

---

([1]) BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, t. I, p. 436.

ments qui recouvrent l'amande, d'un autre, se comporter d'une manière différente.

L'eau iodée impose aux premiers une coloration sensible, elle rend plus foncée la couleur du testa; l'endoplèvre, les parois des cellules, du tégument séminal, se colorent sensiblement en jaune à son contact, comme le font les tissus azotés; mais c'est surtout sur la matière dont les cellules du tégument séminal sont remplies, que s'exerce l'action de ce réactif. Sous son influence, on voit cette matière prendre une coloration brune d'une grande intensité. L'acide nitrique, les sels de rosaniline, etc., donnent, avec les mêmes tissus, des résultats de même sens.

Les faits ainsi constatés permettent, d'une part, de prévoir que le péricarpe et le testa contiennent une certaine proportion de matière azotée; d'une autre, de reconnaître qu'à la constitution de l'endoplèvre et des parois du tégument séminal, ces matières azotées interviennent pour une proportion notable; d'une autre enfin, ils établissent que la masse dont les cellules de ce tégument sont remplies est pour la plus grande partie constituée par des matières de cette sorte.

L'action des alcalis sur l'enveloppe confirme cette manière de voir. Au contact de la potasse faible (au $\frac{1}{100}$ seulement) on voit l'endoplèvre et les parois du tégument séminal se gonfler, prendre, comme l'indique la vue n° 5 [1], un énorme développement; et finalement se distendre à un point tel qu'elles paraissent, comme le montre la vue

---

[1] Légende de la vue n° 5 (*Pl. I*).

a, b, c, péricarpe sensiblement gonflé.
d, testa gonflé également.
e, endoplèvre très dilatée.
f, parois des cellules du tégument séminal ayant décuplé de volume.
g, cellules comprimées du tégument séminal.

n° 6 (1), se dissoudre complètement, laissant à l'état d'indépendance les petites masses de matière azotée particulièrement résistantes et toutes persillées de gouttelettes huileuses que les cellules contenaient, masses qui, cependant, au contact prolongé de la potasse, finissent, elles aussi, par se gonfler.

Cependant, ce serait se tromper que de conclure de ces diverses réactions, caractéristiques de la présence des matières azotées, que l'endoplèvre et les parois des cellules du tégument séminal ont exactement la composition des matières de cette sorte; d'autres réactions permettent d'y reconnaître la présence prédominante de la cellulose.

L'action du chlorure de zinc iodé suffit à établir cette présence. A son contact, les téguments du péricarpe, d'un côté, l'endoplèvre et les parois du tégument séminal, d'un autre, se colorent fortement en bleu.

Si bien que, de toutes ces réactions réunies, de la coloration brun foncé, en outre, que prend le péricarpe, au contact de l'acide sulfurique, on se trouve autorisé à conclure que les téguments du péricarpe sont faits de ligneux, c'est-à-dire de cellulose mélangée d'une faible proportion de matière azotée, et incrustée de substances riches en carbone; à conclure également que l'endoplèvre et les parois des cellules du tégument séminal sont faites de cellulose pénétrée de matière azotée.

Les mêmes réactions encore permettent de pressentir la composition chimique des matières logées dans les cellules du tégument séminal. Au contact de l'iode, de l'acide azotique, etc., ces matières accusent fortement les caractères

---

(1) Légende de la vue n° 6 (*Pl. I*).

a, cellules détachées par la potasse d'une feuille de tégument séminal vue à plat.

b, *b*, gouttelettes d'huile commençant à exsuder des cellules.

des composés azotés. Au contact de la potasse faible, elles se modifient à peine tout d'abord, et à la longue seulement augmentent de volume, sans se dissoudre; au contact du chlorure de zinc iodé, elles ne se colorent pas en bleu, et l'on se trouve ainsi conduit à admettre que la masse principale en est constituée par des composés non cellulosiques, riches en azote et fortement agrégés.

Au milieu de cette masse, se montre logée, en globules d'une extrême finesse, cette matière grasse dont Payen jadis a rendu la présence évidente en soumettant le tégument interne du blé à l'action de l'acide sulfurique. L'élégant phénomène dont on lui doit la découverte se produit avec plus de netteté encore lorsqu'à l'acide sulfurique on substitue une solution sirupeuse de chlorure de zinc. Au contact de cette solution, on voit les parois des cellules se gonflant fortement, comme je l'ai tout à l'heure indiqué, presser sur la masse azotée dont les cellules sont remplies; et, par cette pression, obliger, comme le ferait une machine puissante, les globules huileux dont la masse est toute persillée, à se réunir et à s'échapper au dehors, ainsi qu'on le peut voir sur la vue n° 6 où, du fait d'une action physique analogue due à la présence de la potasse, plusieurs cellules laissent exsuder quelques gouttelettes de matière huileuse.

Quant au testa, l'action des différents réactifs le laisse absolument indemne, et sa résistance à l'action de ces réactifs est telle que c'est chose aisée que de le séparer de l'enveloppe à l'état de pureté. Il suffit, pour obtenir ce résultat, de laisser pendant quelques heures l'enveloppe entière en contact, soit avec de l'acide sulfurique, soit préférablement, avec une solution de chlorure de zinc, sous l'influence de laquelle le testa reste inaltéré, alors que tous les autres téguments se dissolvent ou se désagrègent. Isolé de cette façon, le testa se montre, comme la cuticule des plantes, rebelle à l'action de presque tous les agents

chimiques. Cette résistance du testa, son analogie avec la cuticule, avaient déjà frappé M. Trécul (¹).

Analyse immédiate de l'enveloppe entière. — L'action des réactifs sur les divers tissus qui constituent l'enveloppe de l'amande farineuse du blé permet de prévoir quel est, dans cette enveloppe, le gisement principal des 18,75 pour 100 des matières azotées qu'elle renferme. Ce gisement principal, c'est dans le tégument séminal qu'on doit le trouver.

L'analyse immédiate de cette enveloppe prise dans son ensemble permet déjà de donner à cette manière de voir une certaine solidité; l'analyse immédiate des diverses parties qui la composent en montre ensuite toute l'exactitude.

Pour résoudre la première partie du problème que cette double analyse comprend, j'ai eu recours à des réactifs aussi peu énergiques que possible, et me suis contenté de traiter l'enveloppe entière des grains de froment par l'eau d'abord, ensuite par une eau très légèrement acidulée, en dernier lieu enfin, par une solution alcaline très faible, pour en même temps suivre, dans le microscope, les modifications apportées par l'emploi de ces liquides à la constitution apparente des divers téguments, doser, dans les produits fournis par chacun de ces traitements, la proportion des matières azotées, et déduire enfin, du rapprochement entre l'aspect des tissus modifiés et leur composition, la personnalité de ceux dans lesquels ces matières azotées se trouvent logées.

L'enveloppe, préalablement desséchée, placée dans un vase conique bouchant à l'émeri, a été recouverte de 30 fois son poids d'eau distillée, et en cette situation, mise à macérer au bain-marie à 50°, pendant deux heures; sur

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, année 1857, p. 454.

le résidu pressé de cette macération, une nouvelle quantité d'eau a été versée, qu'à 50° encore on a laissée en contact avec l'enveloppe pendant six heures; les liquides ont été réunis, évaporés, et ont fourni un extrait représentant 17,6 pour 100 du poids de l'enveloppe.

Dans cet extrait, d'une part, dans le résidu de la macération, d'une autre, l'azote a été dosé, et l'on a ainsi trouvé, d'un côté, que l'extrait avait emporté une quantité de matière azotée représentant en azote 0,39 pour 100 du poids de l'enveloppe sèche; d'un autre, que celle-ci contenant à l'origine 3 pour 100 d'azote, le résidu de la macération n'en contenait plus que 2,60. La concordance de ces deux nombres, se reproduisant à la suite de plusieurs essais, m'a permis de conclure qu'à l'enveloppe séchée l'eau enlève une quantité de matière soluble qui représente 17,6 du poids de celle-ci, et qui se décompose en

Matières azotées..........	2,40
Matières non azotées	15,20
	17,60

C'est parmi ces matières azotées solubles que figure le ferment que Mège-Mouriès a désigné sous le nom de *céréaline,* et dont le rôle à la panification est si considérable.

Étudiée sous le microscope à la suite de ce traitement par l'eau, l'enveloppe n'accuse aucune modification appréciable, et de son aspect général, il est impossible de déduire à quelle partie ces substances solubles ont été enlevées. Si cependant l'on considère la nature essentiellement ligneuse du péricarpe, l'insolubilité générale du testa, la facilité, au contraire, avec laquelle le tégument séminal se modifie, en donnant naissance à des produits solubles, l'influence enfin que ce tégument exerce sur les produits de la mouture, il semble permis d'admettre, et c'est ce que je

ferai, que c'est au tégument séminal surtout que l'eau emprunte les 17,60 pour 100 de matière soluble que perd, par la macération, l'enveloppe du grain.

A l'action de l'eau, j'ai fait succéder l'action d'une solution chlorhydrique extrêmement faible, contenant seulement $\frac{5}{1000}$ d'acide; une partie du résidu de la macération précédente en a été couverte, le tout logé dans un vase conique et maintenu, le vase bouché, à 60° pendant dix-huit heures. La liqueur acide fournie par cette nouvelle macération, additionnée des eaux de lavage, a été ensuite évaporée à basse température et séchée dans le vide; elle a fourni un extrait dont le poids représentait 43,6 pour 100, c'est-à-dire près de la moitié du poids de l'enveloppe tout entière.

Soumis à l'analyse, cet extrait a fourni une quantité d'azote représentant 0,92 pour 100 du poids de l'enveloppe, et correspondant, par conséquent, à une quantité de matière azotée égale à 5,75 pour 100 de ce poids.

Le résidu de la macération, d'autre part, ne renferme plus alors qu'une proportion de matière minérale bien inférieure à celle que l'enveloppe renfermait avant d'être soumise à l'action de l'eau acidulée.

Brûlée en son entier, comme je l'indiquerai tout à l'heure, et après dessiccation à 105°, cette enveloppe laisse une proportion de matière minérale qui n'est pas moindre que 5,40 pour 100; brûlé dans les mêmes conditions, le résidu de la macération à l'eau acidulée ne laisse plus qu'une quantité de cendres représentant 1,05 pour 100 du poids de l'enveloppe.

D'où résulte que, dans les 43,60 de matière enlevée à l'enveloppe par la solution acidulée, il faut compter une proportion de matière minérale égale à $5,40 - 1,5 = 4,35$ du poids de cette enveloppe, et que, par suite, l'effet exercé sur l'enveloppe séchée et déjà macérée à l'eau par une macération nouvelle, à l'aide d'une solution légère-

ment acidule, peut s'exprimer en disant que, dans ces circonstances, l'enveloppe abandonne :

Matières azotées......	5,75
» cellulosiques..	33,50
» minérales....	4,35
	43,60

L'examen microscopique des diverses parties de l'enveloppe, à la suite de cette macération à l'eau acidulée, est, d'ailleurs, très instructif.

Si, d'abord, on considère le péricarpe, on reconnaît que les parois des cellules qui en forment les deux téguments principaux se sont amincies ; l'ensemble, comme le montre la vue n° 7 ([1]), en est devenu plus clair, moins compact, et c'est chose évidente que, sous l'influence de l'acide faible, une partie de la matière cellulosique (légèrement azotée, on le verra plus loin) dont le péricarpe est fait est entrée en dissolution.

Sur le testa, l'action paraît avoir été nulle, et plus tard l'analyse de ce testa qui, pris à l'état isolé, conserve, malgré l'action du chlorure de zinc acidulé, sa teneur normale en azote, montrera qu'en réalité il en doit être ainsi.

Mais, sur l'endoplèvre et le tégument séminal, l'effet exercé par l'eau acidulée à $\frac{5}{1000}$ est, au contraire, considérable ; l'endoplèvre d'un côté, les parois des cellules d'un autre, ont, dans une mesure importante, diminué d'épaisseur ; quelques-unes de ces cellules se sont vidées, laissant échapper, sous la forme de petits blocs, la matière azotée

---

([1]) LÉGENDE DE LA VUE N° 7 (*Pl. II*).

a, péricarpe partiellement attaqué par l'eau acidulée.
b, testa inattaqué.
c, endoplèvre amincie.
d, parois amincies et réduites des cellules du tégument séminal.
e, contenu des cellules comprimées par le retrait des parois.
f, cellule vide.

imprégnée d'huile qu'elles contenaient; et, du fait du départ de ces petites masses, il faut nécessairement conclure qu'en certains points au moins les parois des cellules se sont dissoutes.

Sur les coupes d'enveloppe traitées par l'eau acidulée, d'ailleurs, on rencontre souvent, comme sur la vue n° 7, une preuve curieuse de la dissolution, au moins partielle, des parois des cellules. Après déshydratation par l'alcool, on voit alors la convexité habituelle de ces parois faire place à une concavité prononcée qui détermine la compression des masses intérieures.

Les observations diverses que je viens de résumer conduisent à admettre que c'est, d'une part, sur le péricarpe auquel elle enlève une partie notable des matières cellulosiques dont il est formé; d'une autre, sur l'endoplèvre et les parois du tégument séminal, que l'eau acidulée a porté son action.

A cette action cependant qui a amené la dissolution partielle du péricarpe, de l'endoplèvre et des parois cellulaires du tégument séminal, mais qui a laissé intactes les masses mêmes dont les cellules de ce tégument sont remplies, ne correspond, il faut le remarquer aussitôt, qu'une élimination relativement faible de la matière azotée. L'enveloppe totale en renfermait 18,75 pour 100, l'eau lui en a enlevé 2,40; l'eau acidulée, 5,75; elle en contient encore par conséquent 10,60 pour 100; et dès lors, il semble naturel d'admettre, à partir de ce moment, que c'est surtout dans les cellules mêmes du tégument séminal que la plus grande partie de cette matière azotée se trouve concentrée.

Pour s'en convaincre, il suffit de faire succéder, à l'action de l'eau acidulée, l'action d'une solution alcaline faible et non caustique obtenue, par exemple, en dissolvant, dans 100 parties d'eau, une partie de cristaux de soude. Mise à macérer au contact de ce liquide à 60° pendant trente-six heures, l'enveloppe déjà macérée d'abord

à l'eau, puis à l'eau acidulée, laisse un résidu dont le poids représente 12,6 pour 100 de l'enveloppe sèche, et qui, à l'analyse, se montre absolument dépourvu de matière azotée.

Si l'on recueille alors le liquide que cette macération a fourni, et qui contient, partie à l'état de dissolution, partie à l'état de masses désagrégées, toutes les matières que la solution alcaline a détachées de l'enveloppe, si on l'évapore à siccité dans le vide, et si l'on soumet l'extrait sec à l'analyse, on y constate la présence d'une proportion d'azote qui représente 1,70 pour 100 du poids de l'enveloppe, et correspond par conséquent à 10,62 pour 100 de matières azotées.

Examiné sous le microscope, le résidu de cette dernière macération se présente, du reste, comme le montre la vue n° 8 [1], avec une constitution d'une extrême simplicité, et l'on n'y retrouve plus que le péricarpe attaqué par l'acide, puis gonflé par la potasse et le testa qui semble, lui, n'avoir subi aucune modification notable, quoiqu'en réalité il ait à l'alcali abandonné la matière azotée qu'il contenait. Quant à l'endoplèvre que l'eau acidulée avait déjà partiellement dissoute, quant au tégument séminal dont les parois cellulaires avaient, en partie, cédé sous l'influence du même agent, la solution faible de carbonate de soude cristallisé les a entièrement emportés avec toute la matière azotée que l'enveloppe contenait encore.

Les résultats fournis par l'analyse qui précède, analyse que j'ai cru devoir, à cause de sa délicatesse, décrire en détail, sont faciles à résumer.

Ils consistent essentiellement en ceci, que, soumise

---

(1) Légende de la vue n° 8 (*Pl. II*).

a, péricarpe gonflé par la potasse.
b, testa.

à l'action des réactifs faibles à l'emploi desquels j'ai cru devoir me borner, l'enveloppe sèche abandonne :

A l'eau	2,40	de matière azotée provenant surtout du tégument séminal.
A l'eau acidulée	5,75	de matière azotée provenant du péricarpe, de l'endoplèvre et des parois du tégument séminal.
A l'eau alcaline	10,62	de matière azotée provenant du tégument séminal; et, pour une faible proportion, du testa.
Soit au total	18,77	de matière azotée contenue dans l'enveloppe.

D'où, par conséquent, il convient de conclure, ainsi que l'avait fait prévoir l'analyse qualitative faite au microscope, que c'est dans le tégument séminal qu'il faut aller chercher le gisement principal, le gisement des deux tiers au moins de la matière azotée que l'enveloppe contient.

Analyse des divers téguments isolés de l'enveloppe. — L'étude analytique de l'enveloppe prise, non plus dans son entier, mais successivement dans ses diverses parties, apporte à cette proposition une netteté plus grande. Si, en effet, elle fait reconnaître dans les tissus superposés au tégument séminal la présence de l'azote, elle ne l'y montre jamais qu'en proportion relativement faible; tandis que, dans ce tégument, au contraire, elle permet de constater une proportion d'azote qui atteint 4 pour 100 de son poids, une proportion, par conséquent, de matière azotée qui s'élève à 25 pour 100.

Pour soumettre individuellement à l'analyse les divers

téguments dont l'enveloppe du froment est formée, j'ai dû d'abord me préoccuper d'obtenir ces téguments isolés et à l'état d'indépendance.

La récolte du péricarpe m'a été facile. En certaines circonstances, en effet, on voit, dans les moulins à cylindres, la boulange partielle passée aux appareils broyeurs, fournir des feuillets légers qui, par une sorte de sassage naturel, se séparent des autres produits, et remontant à la surface dans les trémies de distribution, se montrent constitués exclusivement par les trois couches du péricarpe nettement détachées du testa.

A l'aide d'un artifice que je décrirai rapidement, parce qu'il peut, en d'autres circonstances, être utilement employé, je suis parvenu à déterminer le poids proportionnel de ce péricarpe par rapport à l'enveloppe. Cet artifice a consisté à projeter, agrandies sur des feuilles d'un papier bien homogène, d'abord l'image des enveloppes pesées provenant d'un nombre connu de grains, puis l'image d'un certain nombre de feuilles de péricarpe d'un poids connu également, à comparer les surfaces couvertes dans l'un et l'autre cas, par la pesée des portions de papier que couvraient l'une et l'autre image, et à déduire enfin, des données ainsi recueillies, et par un calcul simple, les poids respectifs d'enveloppe et de péricarpe.

En opérant de cette façon, j'ai reconnu que le péricarpe représente 31 pour 100 du poids de l'enveloppe entière non séchée; et comme, d'autre part, l'enveloppe elle-même représente en moyenne 14,36 pour 100 du poids du grain, on en peut conclure que c'est à 4,45 pour 100 du poids de ce grain que s'élève la proportion du péricarpe.

Recueilli au moulin dans les conditions que j'ai tout à l'heure indiquées, contenant 11,33 pour 100 d'eau, le péricarpe fournit à l'analyse 1,25 pour 100 d'azote et 1,87 pour 100 de cendres blanches, infusibles, calcaires et siliceuses à la fois; de telle sorte qu'à l'ensemble des trois tégu-

ments qui le composent, il convient d'assigner la composition suivante :

Eau	11,33
Ligneux non azoté	78,99
Matières azotées	7,81
» minérales	1,87
	100,00

Pour isoler les téguments adhérents à la graine et dont le tégument séminal forme la partie principale, j'ai eu recours à un procédé jadis indiqué par Mège-Mouriès ([1]), procédé qui consiste à immerger le grain dans une solution de potasse faible à 1 pour 100, pour ensuite en frotter la surface avec un linge dur et grossier. Dans ces conditions, d'après Mège-Mouriès, le tégument séminal devrait, à l'exclusion de tout autre tissu, rester à la surface de l'amande farineuse. J'ai reconnu qu'en réalité il n'en est pas ainsi, le péricarpe seul se détache dans ces circonstances; et, à la surface de l'amande farineuse, on retrouve, non pas le tégument séminal isolé, mais ce tégument recouvert encore de l'endoplèvre et du testa.

Quoi qu'il en soit, on trouve dans ce procédé le moyen de séparer les membranes de la graine des membranes du péricarpe. Il suffit en effet, reprenant le grain ainsi nettoyé à la surface, de le ramollir par l'eau pour en pouvoir ensuite, mécaniquement, et comme je l'ai indiqué pour la préparation de l'enveloppe ([2]), détacher l'ensemble des téguments de la graine : testa, endoplèvre et tégument séminal.

De cet ensemble, d'ailleurs, c'est chose possible que d'isoler le testa à l'état de pureté. Il suffit pour cela de dé-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII, p. 431, année 1859.

([2]) *Voir* p. 295.

truire ou de désagréger l'endoplèvre et le tégument séminal. C'est à quoi l'on arrive aisément, comme je l'ai déjà indiqué [1], en soumettant pendant quelques heures, et à la température de 40°, les téguments de la graine à l'action du chlorure de zinc sirupeux et légèrement acidulé. Sous l'influence de ce réactif énergique, le testa résiste seul, de sorte qu'il suffit d'étendre d'une grande masse d'eau le produit de la réaction, de jeter le tout sur un tamis fin (du n° 100, par exemple), pour retenir à la surface de ce tamis le testa débarrassé des matières dissoutes et des produits simplement désagrégés, tels que les masses cellulaires du tégument séminal.

Obtenu de cette façon, le testa se présente sous la forme de feuillets d'une minceur extrême, fortement colorés, qui se drapent au milieu du liquide, dont le poids, après dessiccation, représente 8,7 pour 100 de l'enveloppe sèche, soit, en l'état d'hydratation normale, 7,69 pour 100 du poids de l'enveloppe non séchée.

Soumis à l'analyse, le testa séparé des autres tissus par le procédé qui vient d'être indiqué, et contenant 12 pour 100 d'eau, se montre riche à 2,59 pour 100 d'azote, à 16,18 de matières azotées par conséquent; sa teneur en matières de cette sorte est donc très voisine de celle que l'analyse a fait constater pour l'enveloppe prise dans son ensemble. Elle confirme, d'ailleurs, l'analogie du testa avec la cuticule des plantes, cuticule dans laquelle on trouve habituellement de 2,6 à 3 pour 100 d'azote.

Le procédé suivi pour la préparation du testa ne m'a pas permis d'y doser les matières minérales, et, par conséquent, je me contenterai d'admettre que, celles-ci intervenant à sa composition dans la même proportion que pour l'ensemble de l'enveloppe, le testa doit être regardé comme ayant la composition suivante :

---

(1) *Voir* p. 303.

Eau	12,00
Matières non azotées	66,32
» azotées	16,18
» minérales	5,50
	100,00

Des résultats fournis par l'analyse du testa et de leur comparaison avec les résultats que fournira l'analyse du groupe formé par les trois téguments de la graine réunis, téguments que l'on ne peut, par le procédé de Mège-Mouriès, recueillir que joints encore les uns aux autres, il est possible de déduire, d'une part le poids, d'une autre la composition de l'endoplèvre et du tégument séminal réunis.

La détermination du poids de ces deux téguments, proportionnellement au poids de l'enveloppe entière, est aisée. Il suffit, en effet, de défalquer du poids de cette enveloppe le poids expérimentalement constaté dans les pages précédentes du péricarpe et du testa, pour en conclure que l'enveloppe non séchée est formée de :

Péricarpe	31,00
Testa	7,69
Endoplèvre et tégument réunis	61,31
	100,00 (¹)

Soumis à l'analyse, l'ensemble des trois téguments de la graine : testa, endoplèvre et tégument séminal, représentant $7,69 + 61,31 = 69$ pour 100 de l'enveloppe, accuse une teneur en azote qui, en l'état d'hydratation normal, n'est pas moindre de 3,82 pour 100.

Dans cet ensemble, le testa, je l'ai précédemment établi, figure à la proportion de $\frac{7,69 \times 100}{69} = 11,14$ pour 100; sa teneur en azote n'est que de 2,59, sa part contributive aux

(¹) On ne saurait s'empêcher de remarquer l'identité que cette analyse établit entre les poids proportionnels des divers tissus de l'enveloppe et les volumes apparents de ces mêmes tissus (*voir* p. 298).

3,82 pour 100 d'azote contenus dans l'enveloppe n'est donc que de $\frac{11,14 \times 2,59}{100} = 0,29$ pour 100.

D'où résulte que la teneur en azote de l'endoplèvre et du tégument séminal réunis, débarrassés du testa, représentant 88,86 pour 100 de l'ensemble, doit être fixée à

$$\frac{(3,82 - 0,29) \times 100}{88,86} = 3,93.$$

La richesse en matière azotée de ces deux téguments réunis s'élève donc à $3,93 \times 6,25 = 24,6$ pour 100.

Ainsi se trouve vérifiée, d'une façon indiscutable, la proposition émise au début de cette étude et consistant en ceci : qu'étant donnée la grande masse de matières azotées que l'enveloppe contient, c'est dans le tégument séminal, et je puis ajouter maintenant, dans la substance résistante dont les cellules de ce tégument sont remplies, qu'il faut aller chercher le gisement principal de ces matières azotées.

Pour se bien rendre compte de l'exactitude et de l'importance de cette proposition, il suffit d'établir par le calcul et d'après les analyses ci-dessus rapportées, quelles sont les proportions d'azote et, par suite, de matière azotée qu'apporte à la composition de l'enveloppe chacun des téguments qui en constituent l'ensemble.

La part pour laquelle chacun de ces téguments contribue à la teneur en azote ou en matière azotée de l'enveloppe se répartit alors ainsi qu'il suit :

	Azote.	Matière azotée.
Péricarpe	0,387	2,41
Testa	0,199	1,25
Endoplèvre et tégument séminal	2,409	15,06
Enveloppe totale	2,995	18,72 (¹)

(¹) Ce chiffre est, on le voit, presque identique au chiffre 18,75 fourni par le dosage direct des matières azotées dans l'enveloppe.

En dehors de cette conclusion essentielle, c'est chose possible, d'ailleurs, que de demander à l'analyse immédiate des différents téguments de l'enveloppe d'autres données encore, et que d'établir à l'aide de ces analyses mêmes, la composition complète de ces divers téguments.

Pour y parvenir, il suffit d'adjoindre, aux déterminations déjà faites, la détermination des matières minérales et celles des matières grasses.

Sur la première de ces deux déterminations, je n'insisterai pas, et il me suffira de dire que, brûlées directement à température aussi basse que possible, les enveloppes entières et non desséchées laissent des cendres fusibles renfermant une grande quantité de phosphates, et dont la proportion s'élève en moyenne à 4,77 pour 100 de l'enveloppe prise en son état d'humidité normale, que le péricarpe brûlé dans les mêmes conditions laisse des cendres toutes différentes, infusibles, principalement calcaires, dont la proportion s'élève à 1,87 pour 100. D'où résulte qu'en tenant compte du poids proportionnel des divers téguments dont l'enveloppe est faite, il convient d'attribuer aux membranes de la graine, testa, endoplèvre et tégument séminal réunis, une teneur en matière minérale que l'on peut calculer d'après la relation

$$\frac{69}{4,77 - \left(\frac{31 \times 1,87}{100}\right)} = \frac{100}{x},$$

et que l'on trouve ainsi égale à 5,52 pour 100.

Mais, sur le dosage de la matière grasse, il me paraît utile d'insister; c'est à l'intérieur des cellules du tégument séminal que cette matière grasse est presque exclusivement logée; au microscope, on la voit s'y présenter en globules d'une petitesse infinie, disséminés à travers une masse compacte de matière fortement azotée, très résistante et à laquelle sa dissémination même impose une apparence granuleuse.

Emprisonnée ainsi au milieu de cette masse que les réactifs ne pénètrent qu'avec peine, la matière grasse n'en peut être que difficilement extraite en totalité. L'examen microscopique des téguments soumis à l'action de l'éther, de la benzine, du sulfure de carbone, etc., l'immutabilité de leur constitution apparente au contact de ces dissolvants permettent de se rendre compte de ces difficultés, difficultés qui expliquent les différences importantes que l'on observe dans les chiffres donnés par divers expérimentateurs pour l'estimation de la richesse, non pas des enveloppes pures, mais des sons de froment en matière grasse.

Pour obtenir de cette richesse en matière grasse une estimation exacte, il est bon de soumettre, avant tout, l'enveloppe du blé à un traitement qui en modifie l'état physique et qui rende perméable le tissu corné dans lequel la matière huileuse est disséminée. C'est à quoi je suis parvenu en transformant en hydrocellulose tous les tissus cellulosiques de l'enveloppe, et en leur communiquant de ce fait une friabilité qui en rendît la pulvérisation facile.

Humectée d'acide chlorhydrique à 5 pour 100, soigneusement essorée ensuite, maintenue pendant cinq ou six heures à la température de 60°, l'enveloppe qui, dans ces conditions, brunit légèrement, se désagrège à ce point que l'on peut, au mortier de verre, la réduire en une poudre d'une ténuité extrême, poudre dans laquelle la matière azotée se montre prête alors à livrer aux dissolvants un libre chemin.

Traitée à la suite de cette modification par la benzine cristallisable que, pour éviter certains inconvénients signalés par M. Peligot ([1]), j'ai cru devoir substituer à l'é-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 14, année 1850.

ther, l'enveloppe fournit, ainsi qu'on devait s'y attendre, une quantité d'huile considérable, une quantité qui ne représente pas moins de 6,40 pour 100 du poids de l'enveloppe séchée à 105°-110°, soit 5,60 pour 100 de l'enveloppe prise en son état d'hydratation normal.

Réunies aux données précédemment fournies par l'analyse des divers téguments de l'enveloppe, ces deux dernières déterminations permettent, en groupant les chiffres obtenus, de donner, comme le montre le Tableau ci-dessous, une expression au moins approchée de la composition de l'enveloppe du froment considérée en ses diverses parties ([1]).

Composition des divers téguments de l'enveloppe du grain de froment.

Enveloppe = 14,36 du poids du grain.

Péricarpe	Eau	3,51	= 31,00
	Ligneux non azoté	24,43	
	Matières azotées	2,41	
	Matières minérales	0,65	
Testa	Eau	0,92	= 7,69
	Matières non azotées	5,06	
	Matières azotées	1,25	
	Matières minérales	0,46	
Endoplèvre et tégument séminal	Eau	7,12	= 61,31
	Matière cellulosique	29,89	
	Matières azotées	15,32	
	Matière grasse	5,60	
	Matières minérales	3,38	
		100,00	

Influence de l'introduction des divers téguments de l'enveloppe dans les produits de mouture destinés à la

([1]) Ces nombres, bien entendu, n'ont qu'une valeur moyenne; ils s'appliquent aux blés sur lesquels mes analyses ont porté : blé de Noé, blé poulard d'Australie, blé rouge d'Écosse, etc.

panification. — De l'examen des nombres que ce Tableau fait connaître, comme aussi des propriétés reconnues aux téguments dont il comprend l'analyse, on doit aussitôt conclure qu'*a priori* et au point de vue de l'utilité que peut présenter l'introduction de l'enveloppe dans le compost alimentaire, il convient d'accorder aux diverses parties dont cette enveloppe est faite, une importance toute différente suivant la quantité et la qualité des matières azotées qu'elles lui apporteraient.

Si, en effet, on proportionne, non plus au poids de l'enveloppe, mais au poids du grain tout entier dont cette enveloppe représente, en moyenne, les 14,36 centièmes, la teneur en azote de ces diverses parties, on voit qu'au produit fourni par la mouture du grain entier cette enveloppe apporterait :

	Matière azotée pour 100 de grain.
Par le péricarpe	0,346
Par le testa	0,179
Par l'endoplèvre et le tégument séminal...	2,198
Soit au total.....	2,723

Les proportions de matière azotée qu'apporterait au produit de la mouture le péricarpe sont, on le voit, extrêmement faibles; elles représentent environ $\frac{3}{1000}$ du poids du grain. *A priori*, d'ailleurs, il est permis de douter que la matière azotée du péricarpe possède des qualités alimentaires sérieuses; par sa teneur en azote, en matière minérale, par sa richesse en matière incrustante fortement carbonée, le péricarpe, en effet, offre avec l'écorce du bois, telle que nous l'ont fait connaître les travaux de Payen, Chevandier, etc., une analogie frappante, et l'on sait que les produits végétaux de cette sorte n'ont, en général, aucune utilité pour l'alimentation humaine.

L'apport du testa en matière azotée serait, lui aussi, des plus faibles : il n'atteindrait pas $\frac{2}{1000}$ du poids du grain, et

lorsqu'on voit les matières azotées que le testa contient résister, comme l'expérience me l'a montré, à l'action du chlorure de zinc sirupeux et acidulé, on peut se croire autorisé à les considérer comme de nature à résister aux agents qu'elles rencontreraient dans l'appareil digestif de l'homme.

De l'introduction du péricarpe et du testa dans les produits de mouture destinés à l'alimentation humaine, il semble donc permis, dès à présent, de ne point se préoccuper d'une manière sérieuse. Mais il en est autrement des deux téguments placés au contact direct de la graine, c'est-à-dire de l'endoplèvre et surtout du tégument séminal, téguments que, dans l'impossibilité de les séparer mécaniquement, il nous faut actuellement considérer comme associés l'un à l'autre. Aux produits de la mouture, ceux-ci apporteraient une proportion de matières azotées représentant plus de 2 pour 100 du poids du grain, et, comme on sait (l'étude des phénomènes de la germination permet particulièrement de le reconnaître) qu'en maintes circonstances ces matières azotées, celles surtout dont les cellules du tégument séminal sont remplies, sont susceptibles de se solubiliser, il convient, au contraire, de donner l'attention la plus grande au rôle que ces deux téguments sont susceptibles de remplir au point de vue de l'appropriation des produits de la mouture aux besoins de notre alimentation.

Il ne faut pas l'oublier, en effet, l'endoplèvre et le tégument séminal réunis représentent en poids les 8,8 centièmes du poids du grain : riches à près de 4 pour 100 d'azote, ces téguments, si l'azote qu'ils contiennent était assimilable, posséderaient, au point de vue de l'alimentation plastique, une valeur double de celle des farines les meilleures, et leur introduction, par suite, dans le compost alimentaire, correspondrait à une économie qui ne serait pas moindre de 17 à 18 pour 100 sur la dépense en farine de chacun de nous.

Cette économie si désirable, nous ne saurions malheureusement la réaliser, car, d'une part, ainsi que l'a établi Mège-Mouriès, le tégument séminal exerce sur les farines panifiées un effet fâcheux ; d'une autre, ainsi que je l'établirai tout à l'heure, les matières azotées que le tégument séminal renferme ne sont digestibles et assimilables par l'homme que dans une mesure insignifiante.

Les remarquables travaux poursuivis de 1853 à 1860 par Mège-Mouriès [1], et dont les traits principaux ont été résumés par M. Chevreul, dans ses rapports du 21 novembre 1853 et du 12 janvier 1857, ont jeté un jour inattendu sur l'effet fâcheux qu'exerce, au point de vue de la qualité du pain, l'addition à la farine des débris de l'enveloppe, tels que la meunerie les obtient, c'est-à-dire des sons.

Dans l'une des membranes dont le son est constitué, dans ce tégument séminal où l'expérience nous a appris qu'il convenait d'aller chercher le gisement principal de la matière azotée, Mège-Mouriès a découvert un ferment singulier analogue à la diastase, en différant cependant par certaines propriétés qu'il a spécifiées, et auquel il a donné le nom de *céréaline*.

Aisément soluble dans l'eau, cette céréaline, au cours du pétrissage, est enlevée au tégument séminal, et mélangée, à l'état de solution, par ce pétrissage même, à la pâte glutineuse et amylacée que le boulanger abandonne à la fermentation.

Sous l'influence de la chaleur dont cette fermentation s'accompagne, on voit alors la céréaline exercer sur l'amidon et sur le gluten une action caractéristique. Elle saccharifie le premier comme ferait la diastase elle-même ; et, modi-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVII, p. 351 et 427, année 1853 ; t. XXXVIII, p. 505, année 1854 ; t. XLII, p. 1122, année 1856 ; t. XLIV, p. 40, année 1857 ; t. XLVI, p. 126 et 431, année 1858 ; t. L, p. 407, année 1860.

fiant le second dans sa plasticité, elle lui impose en outre une coloration brune.

C'est de cette double action de la céréaline que résulte la production du pain bis. La pâte chargée en dextrine et en sucre devient grasse; la levée, par suite de la diminution de l'élasticité du gluten, perd sa vivacité habituelle, et la masse enfin prend tout entière la teinte grise caractéristique des pains fabriqués à l'aide de farines mal blutées.

C'est à la présence matérielle des débris de l'enveloppe, à leur dissémination à travers la masse panaire qu'on attribuait autrefois cet état particulier du pain. Par des expériences nombreuses, très habilement conçues, mais qu'il serait trop long d'exposer ici, Mège-Mouriès a démontré qu'il en était autrement, et qu'en enlevant au son la céréaline qu'y apporte le tégument séminal, et faisant intervenir cette céréaline au pétrissage, on peut, d'une farine d'une pureté absolue, obtenir cependant du pain bis.

Mège-Mouriès a montré plus encore. Par une expérience élégante et curieuse dont j'ai constaté l'exactitude, il nous a appris que les débris de l'enveloppe eux-mêmes, débarrassés par des lavages convenables de la céréaline qu'ils contenaient primitivement, peuvent, introduits dans la masse panaire, produire une transformation de cette masse toute semblable à celle qui vient d'être décrite, comme si, du fait de la fermentation, une proportion nouvelle de céréaline prenait naissance aux dépens des matières azotées contenues dans le tégument séminal.

Des travaux que je viens de résumer rapidement, il résulte, sans qu'aucun doute puisse être permis à cet égard, que l'addition aux produits de mouture des débris de l'enveloppe détermine de la farine proprement dite, une altération telle que le pain qui en provient est bis et de qualité inférieure. Cette manière de voir est, du reste,

aujourd'hui adoptée par tous les savants, et notamment par les savants autrichiens : MM. Rathay, Kick, Vogl, Pappenheim, etc., que l'étude de la mouture austro-hongroise a conduits à s'occuper de cette question.

Cependant, et préoccupé par-dessus tout d'une idée philanthropique, cherchant à utiliser pour l'alimentation la masse importante de matière azotée que le son et par conséquent l'enveloppe du grain renferment, c'est, non pas à l'exclusion de cette enveloppe, mais à son admission parmi les produits de la mouture que Mège-Mouriès a conclu.

Par des artifices d'une grande ingéniosité, en recourant à une fermentation alcoolique vive, en salant la pâte, en n'introduisant les gruaux bis qu'à la fin du travail, etc., il a cherché à entraver l'action de la céréaline que les bas produits de la mouture apportaient, ou du moins à en limiter l'action, de façon à obtenir, malgré tout, du pain blanc et bien levé.

Je ne me propose pas d'examiner dans quelle mesure ces efforts ont pu être couronnés de succès ; la conclusion à laquelle me conduisent mes recherches est, en effet, tout autre que celle à laquelle Mège-Mouriès s'était arrêté.

Pour moi, les tentatives ingénieuses qu'on lui doit, comme aussi tous les procédés dans lesquels on se propose de faire concourir à l'alimentation humaine l'enveloppe des grains de froment sont sans utilité aucune. Des divers téguments, en effet, dont l'enveloppe est formée, aucun n'est digestible pour l'homme, assimilable par conséquent, dans une mesure sérieuse.

Expérience sur la non-digestibilité pour l'homme de l'enveloppe du grain de froment. — Déjà et depuis longtemps, on a vu divers savants combattre les opinions émises sur ce sujet par Liebig qui, considérant les matières azotées du tégument séminal comme identiques au

gluten ([1]), avait posé en principe ([2]) que « le blutage constitue une opération de luxe et que l'élimination du son est plus nuisible qu'avantageuse au point de vue alimentaire »; déjà, plusieurs expérimentateurs se sont efforcés de démontrer que le son peut impunément traverser l'appareil digestif de certains animaux, et même celui de l'homme, sans être utilisé par l'alimentation.

C'est Poggiale, le premier ([3]), qui, discutant les conclusions d'un travail publié quelques années auparavant par Millon ([4]), a tenté la démonstration de ce fait capital.

Un poids connu de son a été, par lui, ajouté à la nourriture de deux chiens. Des matières excrémentitielles rejetées par ces chiens, on a séparé le son qu'elles contenaient et, celui-ci ayant été soumis à l'analyse, Poggiale a reconnu qu'il n'avait perdu en matière grasse et en matières azotées que 23 pour 100 de son poids.

Dans une autre expérience, du son ayant traversé les organes digestifs de deux chiens et d'une poule, le résidu de ces trois digestions successives a été trouvé riche encore à 3,52 de matières azotées, matières azotées, à coup sûr, non assimilables.

Aux expériences exécutées par Poggiale, si intéressantes qu'elles soient, on ne peut s'empêcher cependant d'adresser une double critique : d'une part, ces expériences ont porté sur du son, c'est-à-dire sur l'enveloppe retenant attachée à sa face interne la moitié au moins de son poids d'amande farineuse nécessairement assimilable; d'une autre, il est permis de se demander si, entre la puissance

---

([1]) C'est parce que cette manière de voir de Liebig a généralement été adoptée qu'on entend aujourd'hui encore désigner en Allemagne et en Autriche le tégument séminal sous le nom impropre de *couche à gluten* : Kleberzellenschich.

([2]) *Lettres sur la Chimie.*

([3]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIV, p. 198.

([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, année 1849, 3e série, t. XXXVI, p. 1.

digestive des animaux, chiens ou poules, sur lesquels elles ont lieu, et la puissance digestive de l'homme, n'existent pas des différences qui, en intervenant à ces essais, ont pu en modifier les résultats.

Pour éviter toute critique de ce genre et désireux de résoudre le problème de la digestibilité ou de l'indigestibilité de l'enveloppe du grain de froment, M. Rathay, professeur à l'Institut royal de Klosterneuburg [1], a suivi une marche différente.

Pendant plusieurs jours, il s'est soumis lui-même à un régime spécial comprenant exclusivement, comme aliment solide, du pain de Graham, c'est-à-dire du pain fait de grains entiers ou grossièrement concassés; comme boisson, du thé russe. En examinant ensuite avec soin les matières excrémentitielles rejetées, surtout après le cinquième et le sixième jour, M. Rathay y a trouvé, d'un côté, des grains de froment entiers portant leur enveloppe en apparence intacte, d'un autre, des fragments d'enveloppe détachés des gruaux et, eux aussi, en apparence inaltérés.

Soumettant ces enveloppes et ces fragments à l'examen microscopique, M. Rathay en a trouvé les divers téguments identiques, quant à leur constitution histologique, à ce qu'ils sont lorsqu'on les examine sur le grain lui-même.

Cette expérience serait complète, à coup sûr, et les conclusions fort justes que M. le professeur Rathay en tire, quant à la non-digestibilité du grain de froment, seraient inattaquables, si, agissant comme l'avait fait Poggiale sur les animaux, ce savant avait opéré sur une quantité connue de matière et soumis le résidu de la digestion à l'analyse chimique.

L'absence de ces données numériques ne permet pas de

---

(1) PAPPENHEIM, *Lehrbuch der Müllerei*, p. 151.

considérer l'expérience faite par M. Rathay sur lui-même comme décisive; et, pour donner aux conclusions qu'il en tire une fermeté absolue, c'était chose nécessaire que d'exécuter une expérience encore en y introduisant la précision qu'apportent seuls avec eux les procédés de l'analyse quantitative.

J'ai fait cette expérience l'année dernière, et c'est moi-même que j'ai pris comme sujet. En pleine santé, dans des conditions excellentes de faculté digestive, j'ai fait intervenir à mon alimentation une quantité soigneusement pesée d'enveloppes pures de grain de froment, pour ensuite recueillir pendant cinq jours, peser et analyser les enveloppes rejetées à la suite du travail de la digestion.

Si peu attrayant que soit ce sujet et afin d'appuyer les conclusions auxquelles cette expérience m'a conduit, c'est pour moi un devoir d'indiquer sommairement les conditions dans lesquelles elle a eu lieu.

Le principe sur lequel j'en ai fait reposer l'exécution a été le suivant : L'appareil digestif ayant été préparé de telle façon qu'il ne contînt plus que des matières d'une grande finesse, susceptibles, par conséquent, de traverser aisément et au delà un tamis n° 18, faire intervenir exclusivement, et pendant plusieurs jours, à l'alimentation des matières d'une finesse au moins aussi grande, recueillir toutes les matières excrétées, incapables de traverser un tamis n° 25, c'est-à-dire un tamis plus fin encore que celui à l'aide duquel avait été contrôlé l'état de division des aliments, et enfin examiner les matières ainsi recueillies.

Par un procédé thérapeutique sur lequel il est inutile d'insister, l'appareil digestif a d'abord été débarrassé des résidus que l'alimentation antérieure y avait pu emmagasiner; puis, aussitôt le résultat cherché atteint et constaté à l'aide d'un tamisage, un mode d'alimentation tout spécial a été adopté, ne comprenant que des matières solubles

ou amenées par le broyage à un état de finesse extrême : farines et fécules, poudres de viande, gelées et bouillons, incapables, par conséquent, même au cas où elles ne seraient pas digérées, de laisser un résidu sur un tamis n° 25, mais apportant à l'appareil digestif cependant des matériaux éminemment substantiels (¹). Au premier rang, en effet, parmi les conditions exigées pour le succès de l'expérience, devait figurer, on le comprend, l'état de santé et le bon fonctionnement de l'appareil digestif du sujet.

Après m'être, dans ces conditions, soumis pendant deux jours à une sorte d'entraînement, la finesse des matières régulièrement excrétées étant toujours vérifiée à l'aide du tamisage, j'ai ingéré, sans les soumettre à la mastication, une quantité d'enveloppes desséchées égale à $5^{gr},673$ et formant un volume de 75^{cc} environ.

A ces enveloppes, j'avais, avant de les faire intervenir à l'expérience, fait subir un lessivage à l'eau tiède, de manière à les débarrasser des matières solubles qu'elles contenaient, matières solubles dont le poids, dans le cas actuel, s'est élevé à 15,69 pour 100 de l'enveloppe sèche, et parmi lesquelles figuraient, nécessairement, les 2,40 centièmes de matière azotée que l'enveloppe abandonne à l'eau (²).

Ces matières solubles, en effet, c'est chose évidente qu'elles se seraient solubilisées dans l'appareil digestif. Elles auraient pu, d'ailleurs, par les propriétés laxatives qu'on leur connaît, apporter un trouble à l'expérience, et j'ai cru agir sagement en les éliminant à l'avance, quitte à

(¹) Le pain, bien entendu, la viande en morceaux, les matières grasses, les légumes, même le lait qui, par la coagulation du caséum, aurait pu fournir des grumeaux d'un certain volume, ont été absolument éliminés de l'alimentation.

(²) Par suite de ce lavage et de la dessiccation qui l'a suivi, ces $5^{gr},673$ représentaient, en réalité, $7^{gr},250$ environ d'enveloppe normale.

les faire rentrer en compte une fois l'expérience terminée.

Dès le lendemain de l'ingestion, les matières rejetées renfermaient une notable proportion d'enveloppes en apparence inaltérées, le surlendemain il en était de même; puis la quantité diminuait rapidement, et le cinquième jour, le tamis n° 25 ne retenant plus que des traces de produits, j'ai brusquement déterminé l'évacuation des dernières et bien faibles parties que l'appareil digestif pouvait conserver encore, en recourant au moyen thérapeutique qu'au début j'avais déjà employé.

Aucun trouble digestif, aucune fatigue, de quelque nature qu'elle fût, ne se sont d'ailleurs, et malgré la nature toute spéciale de l'alimentation, produits au cours de cette expérience.

Recueillies et lavées avec un soin extrême, les enveloppes ont été ensuite examinées une à une (on en comptait près de 800), dans la crainte que quelque corps étranger n'y fût resté attaché; elles n'en contenaient aucun; un grand nombre d'entre elles portées sous le microscope n'ont, comme le montre la vue n° 9, laissé apercevoir dans la constitution et la proportion des divers téguments, aucune modification appréciable; elles ne se distinguaient des enveloppes normales que par la coloration brune prononcée qu'au cours de l'expérience elles avaient acquise.

Séchées enfin à 100°, comme l'avaient été, avant la mise en expérience, les enveloppes elles-mêmes, elles ont fourni un poids de 5gr,191, de telle sorte que le résultat brut de l'expérience peut s'exprimer ainsi :

Enveloppes lavées et séchées, ingérées.....	5gr,673
» » excrétées....	5gr,191
Différence......	0gr,482

C'est à 8,50 pour 100 du poids de l'enveloppe préalablement lavée, puis séchée, que ce poids correspond.

Dans cette enveloppe, l'analyse avait fait précédemment reconnaître 11,55 pour 100 d'humidité et, après dessiccation, 15,69 pour 100 de matière soluble dans l'eau.

Si, par conséquent, au lieu de la considérer en l'état où elle avait été préparée pour l'expérience, on la considère en son état normal, c'est-à-dire, avant lavage et dessiccation, on voit, en réalité, cette perte correspondre à 6,77 pour 100 du poids des téguments du grain, tels qu'ils se montrent constitués à la surface de celui-ci.

C'est là, certes, une proportion bien faible, peut-être cependant aurait-on le droit de la considérer comme étant, d'un tiers encore, trop élevée.

L'analyse des enveloppes rejetées à la suite du travail digestif semble autoriser cette manière de voir.

Dans ces enveloppes bien lavées et séchées, figure, en effet, une proportion d'azote qui n'est pas moindre de 2,50 pour 100, une proportion de matière azotée, par conséquent, qui atteint 15,62 pour 100 de leur poids.

Or, dans l'enveloppe entière simplement séchée à 105°, l'analyse indiquait une richesse en matière azotée de 18,75 pour 100. Sur ces 18,75 centièmes, 2,40 avaient été enlevés par le traitement à l'eau préalablement à la mise en expérience. La quantité de matières azotées, par conséquent d'aliments plastiques, solubilisés par l'acte de la digestion, ne saurait donc être bien éloignée de

$$(18,75 - 2,40) - 15,62 = 0,73$$

pour 100, atteindre tout au plus, en un mot, $\frac{1}{100}$ du poids de l'enveloppe entière prise en son état naturel.

Mais, il faut s'empresser de le remarquer, il en est autrement des matières minérales. Si les matières azotées, contenues dans l'enveloppe, résistent pour la presque totalité à l'action des sucs digestifs, les matières minérales sont, au contraire, et pour les trois quarts, solubilisées sous leur influence.

Considérée en son état normal et non desséchée, l'enveloppe contient en moyenne 4,77 pour 100 de son poids de matières minérales fusibles et phosphatées.

Prises à l'état de siccité, les enveloppes rejetées par l'appareil digestif, et qui, préalablement à la mise en expérience, avaient été lavées à l'eau, n'ont laissé qu'une proportion de cendres infusibles et calcaires représentant 1,82 pour 100 de leur poids, représentant par conséquent, ainsi que l'établit le calcul, 1,31 pour 100 du poids de l'enveloppe n'ayant subi ni lavage, ni dessiccation. D'où cette conclusion qu'au cours de la digestion, une proportion de matières minérales, principalement phosphatées, égale à $4,77 - 1,31$ pour 100, égale à 3,46 pour 100 du poids de l'enveloppe, est entrée en dissolution.

Si, cela reconnu, on fait la somme des proportions de matières azotées et de matières minérales $(0,73 + 3,46 = 4,19)$, dont l'analyse des enveloppes excrétées a fait constater la disparition, on se trouve conduit à conclure que le tiers environ $(6,77 - 4,19 = 2,58)$ des matières disparues du fait de la traversée de l'appareil digestif, ou bien est constitué par des matières ternaires, peut-être des matières grasses, ou bien, ce qui est plus probable, a été perdu mécaniquement et du fait des opérations mêmes. Au cours, en effet, d'opérations du genre de celle qui vient d'être décrite, c'est chose difficile que d'éviter des pertes de matières de 1^{dgr} ou 2^{dgr}.

Quoi qu'il en soit et même ne tenant pas compte de cet appoint, en acceptant comme limite maxima le chiffre de 6,77 résultant de la pesée directe des enveloppes rejetées, l'expérience autorise à conclure que l'enveloppe du grain de froment n'est digestible, pour l'homme, que dans une mesure insignifiante.

Pour justifier cette conclusion, il suffit de grouper les chiffres fournis par cette expérience et ceux donnés par l'analyse de l'enveloppe; de leur ensemble, il résulte que,

considérée sous le rapport de cette digestibilité même, la composition de l'enveloppe peut être exprimée de la manière suivante :

Eau	11,55
Matières solubles dans l'eau (contenant 2,25 de matière azotée).....................	13,90
Matières digestibles ou perdues contenant { 0,73 de matière azotée / 3,46 de matière minérale }	6,77
Matières résistant à l'eau et aux agents de la digestion..........................	67,78
	100,00 (¹)

Ce qui revient à dire que, en introduisant dans le compost alimentaire 100 parties d'enveloppes, c'est-à-dire une quantité correspondant à l'emploi de 700 parties de grain entier, on n'introduit, en réalité, dans ce compost, que $13,90 + 6,77 = 20,67$ de matières solubles ou susceptibles d'être solubilisées dans la traversée de l'appareil digestif, matières parmi lesquelles les composés azotés figurent pour $2,25 + 0,73 = 2,98$ parties et les matières minérales pour 3,37 parties.

Au point de vue de l'enrichissement du compost alimentaire en matières azotées assimilables, l'admission de l'enveloppe n'aurait donc, en réalité, qu'une valeur insignifiante. La proportion des matières de cette sorte ne dépasserait pas $\frac{4}{1000}$ du poids du grain ; et, sur ce point, il ne saurait, à mon avis, y avoir aucune hésitation.

Au point de vue de l'enrichissement de ce même compost

(¹) Des études préparatoires faites avec du suc gastrique de chien, que mon collègue de l'Institut agronomique, M. P. Regnard, avait bien voulu mettre à ma disposition, m'avaient fourni des résultats tout à fait comparables, et j'avais vu, par la macération à 40° pendant trois et six heures, au contact de ce suc gastrique, l'enveloppe lavée et séchée perdre à peine 5,20 et 5,06 de son poids, soit 4,1 et 4,5 du poids de l'enveloppe prise à l'état naturel.

en matières minérales, la question demande au contraire à être discutée de très près. C'est un résultat remarquable que celui de la dissolution par les agents digestifs des trois quarts des matières minérales, et surtout des matières phosphatées que l'enveloppe contient naturellement. D'une part, en effet, en démontrant que ces agents ont intimement pénétré l'enveloppe entière, il donne une grande force à la conclusion que je viens formuler, relativement à la non-digestibilité de la matière azotée contenue dans l'enveloppe; d'un autre, il apporte un argument sérieux, en apparence du moins, à la doctrine, qui, aujourd'hui, soutenue par un petit nombre de personnes, veut faire du grain entier la matière première de la fabrication du pain, afin que l'enveloppe vienne, par son intervention, enrichir le produit de la mouture en matières minérales.

A cet argument cependant, il convient de ne pas accorder plus d'importance qu'il n'en mérite, et un simple raisonnement suffit à montrer que cette importance est faible.

La teneur moyenne des farines de bonne qualité en matières minérales utiles est de 0,60 pour 100; chaque kilogramme de farine, par conséquent, apporte à l'appareil digestif 6^{gr} de matières minérales.

L'enveloppe, d'après l'expérience directe sur laquelle cet argument pourrait être basé, est, de son côté, capable d'apporter en matières de cette sorte 3,46 pour 100 de son poids dans le compost alimentaire.

D'ailleurs, et en laissant de côté pour l'instant le germe que je me propose d'étudier dans le paragraphe prochain, l'enveloppe représente 14,36 du poids du grain de froment; l'amande en représente 84,21; à la boulange produite par la mouture du grain entier, l'amande apporterait donc $84 \times 0,60 = 0,51$ de matières minérales utiles; l'enveloppe, $14,36 \times 3,46 = 0,49$; et, dans le produit de

cette mouture par conséquent l'alimentation trouverait, non plus comme dans la farine de l'amande 0,60 pour 100, mais 1,00 pour 100 de matières minérales assimilables. Ce n'est plus 6gr, ce serait 10gr de matières de cette sorte que la mouture du grain apporterait par kilogramme dans le compost alimentaire; tel serait le seul et modeste bénéfice que permettrait de réaliser l'admission de l'enveloppe du grain de froment à la composition des produits de moutures destinés à l'alimentation humaine.

Si, après avoir établi, comme je viens de le faire, les proportions relatives de matières azotées et de matières minérales que l'enveloppe peut, dans sa traversée de l'appareil digestif, abandonner à nos organes, on porte d'abord son attention sur la matière azotée, et, si l'on remarque combien la quantité en est faible; si, en outre, on réfléchit à ceci, que la plus grande partie de cette matière azotée est constituée par des produits solubles dans l'eau, qui probablement n'ont qu'une faible valeur nutritive, si l'on se souvient surtout que parmi ces produits figure la céréaline, c'est-à-dire le ferment qui saccharifie l'amidon, graisse la pâte et brunit le gluten, en donnant naissance au pain bis, si l'on ajoute enfin qu'au nombre de ces produits solubles figure très certainement l'agent qui, doué de propriétés laxatives, a si souvent fait échouer les tentatives d'emploi à l'alimentation générale du pain de farine entière (*entire flour*), qui, au contraire, fait souvent, en Angleterre surtout et pour certains états pathologiques, rechercher le pain de cette sorte;

Si ensuite, donnant aux matières minérales digestibles que l'enveloppe contient toute l'attention qu'elles méritent, on réfléchit cependant qu'un gain de 4gr de matières minérales par kilogramme ne saurait, en présence de la variété presque générale de l'alimentation moderne, avoir une importance sérieuse; si l'on considère, en outre, que ce gain ne saurait, en aucun cas, compenser les in-

convénients qui accompagnent, d'une manière nécessaire, l'intervention de l'enveloppe à la fabrication du pain;

Si l'on groupe, en un mot, toutes les considérations que l'analyse et l'expérience fournissent, aucun doute, à mon avis, ne saurait subsister sur l'inutilité de l'emploi à l'alimentation humaine de l'enveloppe dont le grain de froment est entouré.

On peut alors conclure sans crainte que cette enveloppe doit être rejetée des produits que la meunerie destine à la production du pain blanc, bien levé et de bon goût, parce qu'elle ne possède qu'une valeur nutritive insignifiante, parce qu'au compost alimentaire elle apporte un volume considérable de matières inertes et inutiles, parce que, enfin, elle abaisse la qualité du pain dans une proportion d'autant plus marquée, qu'elle-même figure en quantité plus abondante dans le produit à panifier.

§ IV. — Étude du germe.

But et utilité de cette étude. — L'addition de l'embryon ou germe aux produits fournis par la mouture du grain de froment et destinés à l'alimentation de l'homme ne saurait évidemment, et *a priori,* avoir la même importance que l'addition à ces produits des débris déchirés de l'enveloppe.

Proportionnellement au poids du grain, en effet, le poids du germe est faible; les expériences dont j'ai précédemment indiqué le résultat [1] m'ont permis de le fixer en moyenne à 1,43 pour 100 de ce poids, au dixième par conséquent du poids de l'enveloppe.

Mais si, au point de vue de la quantité de matière qu'il représente, le germe n'a qu'une importance secondaire,

---

(1) *Voir* p. 297.

son étude cependant, lorsqu'on se préoccupe de la qualité de cette matière même, ne doit pas être négligée.

Quoiqu'aucune analyse complète de ce produit n'ait été, à ma connaissance du moins, publiée jusqu'ici, on sait cependant que l'embryon du blé est riche en matière azotée et en matière grasse, que sa coloration est d'un jaune prononcé et que c'est aux débris qu'il fournit sous la meule, comme aussi aux débris formés par les cellules colorées du tégument séminal qu'est due la teinte jaune des farines.

D'autre part, une observation curieuse faite par M. Lucas, directeur de la Commission des Neuf-Marques, et que cet habile praticien a bien voulu me communiquer, permet d'attribuer au germe, au point de vue des propriétés organoleptiques de la farine, un rôle particulier et digne d'attention. De cette observation, il résulte que c'est dans le germe, sinon exclusivement, du moins principalement que gît l'essence odorante à laquelle la farine emprunte, quand elle est fraîche et bien fabriquée, le parfum qui la caractérise ([1]). Le fait constaté par M. Lucas est aisé à vérifier par l'expérience. Il suffit, pour cela, de détacher par le procédé que j'ai précédemment indiqué quelques germes et de les croquer entre les dents, pour éprouver immédiatement une sensation tout analogue à celle qu'on éprouve en croquant une noisette.

De ces diverses considérations, résulte la nécessité, ou du moins l'utilité d'une étude complète de l'embryon ou gérme du grain de froment.

Préparation et examen histologique du germe. — Mon premier soin, en abordant cette étude, a été naturellement de rechercher un procédé qui me permît de re-

---

([1]) J'ai depuis retrouvé également ce parfum, mais à un moindre degré, dans la masse cellulaire du tégument séminal.

cueillir le germe à l'état d'indépendance et bien isolé des autres parties du grain.

L'industrie de la meunerie n'aurait pu me fournir un produit de ce genre. A la vérité, au nombre des matières inférieures que la mouture, et surtout la mouture aux cylindres obtient, on en voit figurer une que l'on désigne en France sous le nom de *germe;* en Angleterre, sous le nom de *germ laid;* en Autriche, en Allemagne, sous le nom de *bran germ,* et que beaucoup de meuniers considèrent comme formée par les germes du grain, et les germes seulement.

J'ai examiné ces produits et toujours j'ai vu le germe n'y figurer que pour une proportion peu élevée; au milieu de gruaux, et de débris d'enveloppes de toute espèce, c'est à peine si d'habitude on y rencontre un poids de germe représentant la moitié ou le tiers du poids total. C'est en vain, d'ailleurs, que j'ai cherché à séparer mécaniquement ces germes des autres issues auxquelles ils étaient mélangés (1).

J'ai dû alors, comme je l'ai précédemment indiqué, m'astreindre à détacher et à faire détacher un à un des milliers de germes des grains dont ils faisaient partie constituante.

L'opération est longue et délicate. Pour séparer douze à treize cents germes dont le poids représente 1^{gr} environ, il faut à une personne habile une journée de dix heures de travail. Aussi ne sera-t-on pas surpris si j'ajoute que j'ai dû limiter mes recherches sur la composition du

(1) L'hétérogénéité de ces produits se trouve, du reste, établie par ce fait : qu'en Angleterre on les emploie à la confection, pour le bétail, d'un aliment désigné sous le nom de *pain de germe,* et dans lequel l'analyse a fait reconnaître à M. Tatlock 40 pour 100 d'amidon, alors que le germe n'en renferme pas trace. Ces produits interviennent également à la fabrication des biscuits de viande, si usités aujourd'hui pour l'alimentation des chiens.

germe, aussi bien quant au nombre des essais que quant au poids des matières mises en expérience.

Je ne m'arrêterai pas à décrire la constitution anatomique des différents organes que le germe contient à l'état rudimentaire; je me contenterai de rappeler, comme l'indique la vue n° 10, qui représente, à l'agrandissement de 40 diamètres, un embryon presque complet, qu'on y rencontre deux parties principales et intimement liées l'une à l'autre : l'une *r*, qui, située à la partie inférieure, représente la radicule; l'autre *g*, qui, située à la partie supérieure, représente la gemmule entourée de quatre folioles *f*.

Fort analogues dans toutes leurs parties, les divers organes dont je viens de rappeler la disposition générale se montrent constitués par une masse presque entièrement cellulaire, que traversent seulement quelques vaisseaux.

Les cellules dont cette masse est formée présentent, au premier aspect, une grande analogie avec les cellules du tégument séminal auxquelles l'embryon se trouve directement attaché.

Généralement, comme l'indiquent les vues n°s 11 et 12 qui représentent, à 180 diamètres, la première en coupe longitudinale, la seconde en coupe horizontale, une portion de la radicule, elles sont de forme cylindrique, plus rarement polyédriques, et séparées les unes des autres par des parois transparentes et peu épaisses.

La matière dont ces cellules sont remplies est fortement colorée en jaune; ainsi que la matière dont sont remplies les cellules du tégument séminal elle doit, à mon avis, être considérée comme compacte, et l'apparence granuleuse qu'elle présente doit être regardée non comme lui appartenant en propre, mais comme due à la dissémination à travers sa masse d'une multitude de gouttelettes huileuses.

Entre le contenu des cellules du germe et celui des cel-

lules du tégument séminal, une observation attentive permet cependant de constater une différence qui, au point de vue de la détermination de ce contenu, n'est pas sans importance. Dans celles-ci, la matière, en général, remplit la cellule tout entière; dans celles-là, au contraire, surtout lorsque le germe est bien sec, on voit souvent la matière fortement contractée se condenser d'un côté de la cellule dont une partie reste vide dans ce cas.

Il suffit de soumettre une coupe de germe à l'action de l'eau pour aussitôt reconnaître l'importance de cette observation.

Au contact de ce liquide, en effet, on voit la masse intérieure des cellules se gonfler rapidement et les remplir; placée dans les mêmes conditions, la masse cellulaire du tégument séminal ne subit aucune modification physique, elle ne se gonfle pas.

Et, de cette double observation, on peut, par conséquent, conclure que la matière dont sont remplies les cellules du germe s'hydrate et se ramollit avec facilité, alors que, au contraire, la matière cellulaire du tégument séminal résiste à l'action de l'eau, comme le ferait une matière cornée.

La différence entre ces deux matières s'accuse davantage si, après avoir mouillé une coupe de germe avec de l'eau, on la froisse, même légèrement; du fait de ce froissement, on voit aussitôt des gouttelettes d'huile s'échapper de tous côtés, alors que la mise en liberté des matières grasses contenues dans le tégument séminal est, comme je l'ai fait précédemment remarquer, chose particulièrement difficile.

Mais c'est surtout sous l'influence de l'acide sulfurique ou du chlorure de zinc que cette différence devient caractéristique.

Au contact de ces réactifs, les cellules du tégument séminal, comme je l'ai montré précédemment (1), sont for-

---

(1) *Voir* p. 301.

tement attaquées par leurs parois. Celles-ci se gonflent et compriment la matière cellulaire qui, sans paraître chimiquement modifiée, laisse exsuder une partie de l'huile qu'elle contient ; dans les mêmes conditions, les cellules du germe sont également influencées, mais d'une tout autre façon. C'est à l'intérieur de la cellule, contrairement à ce qui vient d'être dit, que l'action du réactif se fait sentir. La masse cellulaire perd son apparence granuleuse, devient transparente et se gonfle à ce point que, les cellules prenant la forme sphérique, semblent se détacher les unes des autres, comme les cellules dont est formé le tissu des tubercules féculents lorsqu'on les soumet à l'action de l'eau bouillante.

Aussitôt le réactif éloigné, le résultat se modifie. Lavé à l'eau, par exemple, le tissu ainsi traité se contracte, les parois des cellules reprennent leur forme ordinaire, et les gouttelettes huileuses redeviennent apparentes au milieu de la masse qui reprend son opacité.

Quant à la nature de cette masse si impressionnable aux réactifs, l'action de l'eau iodée suffit à la faire reconnaître. Sous son influence, on voit la substance dont les cellules sont remplies prendre aussitôt la coloration brun foncé caractéristique des matières azotées.

Des observations qui précèdent, il est permis de conclure que les cellules du germe sont, comme les cellules du tégument séminal, remplies d'une matière azotée mélangée de matière grasse, au milieu desquelles le nucléus est aisément reconnaissable, mais que les matières azotées contenues dans l'une et l'autre partie du grain diffèrent en ceci : que la seconde est dure, cornée, résistante aux réactifs ; que la première, au contraire, est molle et facile à modifier par ceux-ci.

Composition chimique du germe. — Pour établir la composition chimique du germe pris dans son ensemble,

j'ai dû me préoccuper d'y déterminer les proportions d'humidité, de matière azotée, de matière grasse et de matière minérale.

Soumis à la dessiccation, sous le poids de $0^{gr},5$ à 1^{gr}, à la température de 105°, des germes de diverses origines ont abandonné une quantité d'eau dont la moyenne s'est montrée égale à 11,55 pour 100.

Le dosage direct de l'azote sur des germes provenant de trois blés différents a donné, sur 100 parties, les nombres suivants :

I.	II.	III.	Moyenne.
6,72	7,37	6,44	6,84

D'où résulte, pour l'ensemble des tissus dont le germe est formé, une richesse en matière azotée qui, en moyenne, s'élève au chiffre considérable de 42,75 pour 100.

L'extraction de la matière grasse contenue dans le germe ne présente, par suite du peu de résistance de la masse cellulaire, aucune difficulté. Broyé simplement au contact de la benzine, le germe abandonne aisément et à froid, à ce dissolvant, toute la matière grasse qu'il contient, et cette matière grasse se montre alors égale à

I.	II.	Moyenne.
12,40	12,60	12,50

pour 100 du poids du germe.

Quant à la proportion des matières minérales, elle est sensiblement la même dans le germe que dans l'ensemble des téguments dont l'enveloppe est formée. Soumis à la calcination, en effet, à température aussi basse que possible, le germe laisse une quantité de cendres qui représente 5,3 pour 100 de son poids. Ces cendres sont très fusibles et riches en phosphate.

Après avoir établi, comme je viens de le faire, la composition brute du germe, il convient, comme prémisses de

la recherche du rôle que ce germe peut jouer dans l'alimentation, d'en faire l'analyse immédiate. L'emploi d'un seul agent, de l'eau, y suffit.

Si, en effet, après avoir, par le procédé qui vient d'être indiqué, débarrassé le germe broyé de la matière grasse qu'il contient, on le soumet à froid à la macération avec de l'eau pure, on le voit fournir, d'un côté, un résidu insoluble dont le poids représente 42,23 pour 100 du poids total, d'un autre, un liquide qui, évaporé à basse température, laisse un extrait d'apparence gommeuse dont le poids représente 46,40 pour 100 du poids du germe.

L'un et l'autre produit sont fortement azotés, le résidu insoluble ne renferme pas moins de 10,4 pour 100 d'azote, ce qui lui attribue une teneur de 65 pour 100 de matière azotée ; l'extrait, de son côté, contient 6,81 pour 100 d'azote, et sa richesse en matière azotée, moindre que celle du résidu insoluble, atteint cependant le chiffre élevé de 42,56 pour 100.

Quant aux matières minérales, c'est dans la partie soluble qu'on les trouve pour la plus grande partie. L'extrait sec n'en contient pas moins de 9,7 pour 100, tandis que, dans le résidu insoluble, elles ne dépassent pas 2,7 pour 100.

Du groupement de ces données résulte, pour l'ensemble des tissus dont le germe est formé, la composition suivante :

Eau			11,55
Matières insol.	Matière grasse	12,50	42,23
	Matières azotées	19,32	
	Matières cellulosiques, etc.	9,61	
	Matières minérales	0,80	
Matières sol.	Matières azotées	19,75	46,40
	Matières non azotées	22,15	
	Matières minérales	4,50	
			100,18

Des nombres qui précèdent et de ceux qui ont été fournis par l'analyse des divers téguments de l'enveloppe résulte, entre ces deux parties du grain, une grande différence de composition.

C'est à près de 45 pour 100 que la proportion de matière azotée s'élève dans le germe, c'est à 18,75 pour 100 seulement qu'elle s'élève dans l'enveloppe; à l'eau, celle-ci abandonne à grand'peine 2,40 centièmes de matière de cette sorte; à l'eau le germe en cède aisément 19,75 centièmes. La matière azotée insoluble du tégument séminal est dure, cornée, difficilement attaquable, celle que renferment les cellules du germe, au contraire, est molle, impressionnable par les réactifs les plus faibles, prête, en un mot, à se solubiliser.

Dans le germe, d'autre part, l'analyse fait reconnaître la présence d'une quantité de matière grasse double de celle que l'on rencontre dans l'enveloppe.

Aussi serait-ce une question très importante que celle de savoir si le germe doit être admis parmi les produits de mouture destinés à l'alimentation humaine, si la proportion qu'en peut fournir le grain de froment était abondante.

Mais, il ne faut pas l'oublier, cette proportion est faible, elle dépasse à peine 1 pour 100 du poids du grain, et, en présence de ce chiffre, la question, on le comprend aussitôt, perd beaucoup de son intérêt; elle n'est point négligeable cependant, et il convient de l'examiner.

Influence de l'introduction du germe dans les produits de mouture destinés à la panification. — L'analyse a établi que le germe renferme, en moyenne, 42,75 pour 100 de son poids de matière azotée dont la plus grande partie est soluble, dont la partie insoluble, toute différente de celle que renferme le tégument séminal, paraît d'une solubilisation facile. Elle a établi, d'autre part, que, parmi les produits solubles que le germe contient, figurent 22,25

pour 100 de matière non azotée, établi enfin que la richesse de cette partie du grain en matière grasse s'élève à 12,50 pour 100; sa richesse en matières minérales à 5,3 pour 100.

D'où résulte que, au compost alimentaire, le germe, dont le poids moyen représente 1,43 du poids du grain, apporterait en centièmes, s'il y était admis :

Matières azotées................	0,611
Matières solubles non azotées.....	0,318
Matières grasses................	0,178
Matières minérales..............	0,075

A l'influence que peuvent exercer ces diverses matières, au point de vue de l'enrichissement du produit à panifier, comme aussi des qualités du pain à obtenir, il convient de donner attention.

Les matières azotées solubles que le germe renferme sont de nature très variée. Il en est qui, en quelques heures, se coagulent à froid, d'autres qui se coagulent à 40°, quelques-unes enfin qui résistent même à 100°. Ce sont évidemment des matières en cours de transformation progressive, et dont il serait impossible, en l'état actuel de la science, de préciser la nature. Plusieurs parmi elles cependant, il est permis de le supposer, doivent avoir une valeur nutritive réelle.

Mais, et c'est là un point capital, parmi ces matières azotées solubles, figure, pour une proportion notable, un ferment non figuré, susceptible d'exercer sur la matière amylacée et la matière glutineuse de la farine une action considérable.

C'est ce que montre l'expérience directe. Si, en effet, après avoir enlevé au germe, à froid ou à 35° tout au plus, les matières solubles qu'il contient, on met la solution ainsi obtenue en contact avec un empois épais et récemment préparé, on voit, en peu de temps, cet empois se

fluidifier et la liqueur se charger en glucose et en dextrine.

C'est à la diastase, on le sait, qu'appartient au plus haut degré la faculté de saccharifier ainsi la matière amylacée. Aussi, et surtout lorsqu'on réfléchit, d'une part, à la production de diastase dont l'embryon est le lieu, au début de la germination du grain; d'une autre, aux opérations industrielles de saccharification sans malt qui ont eu lieu dans ces dernières années, semble-t-il tout naturel d'attribuer à la diastase le phénomène que je viens d'indiquer.

Mais, il ne faut pas l'oublier, la céréaline découverte par Mège-Mouriès dans les cellules du tégument séminal possède, elle aussi, la propriété de saccharifier la matière amylacée, et, dès lors, la question se pose de savoir si c'est en face de la diastase ou de la céréaline que, dans ce cas, l'observateur se trouve placé.

Mège-Mouriès a indiqué, pour distinguer la diastase de la céréaline, un certain nombre de caractères spécifiques. L'une perd ses propriétés saccharifiantes à 75°, l'autre à 90°; l'alcool, les acides paraissent agir différemment sur l'une et sur l'autre; mais ces caractères, en réalité, ne sont pas assez précis; ils n'ont pas été suffisamment contrôlés d'ailleurs, pour que l'on puisse y recourir avec certitude dans le but de différencier la céréaline de la diastase.

La pratique, heureusement, met, pour obtenir ce résultat, un moyen d'une netteté parfaite à notre disposition. Ce moyen, c'est celui qui consiste à étudier l'influence du ferment azoté qu'il s'agit de caractériser sur la préparation du pain.

C'est à ce moyen que j'ai eu recours. M. Lucas a bien voulu, à ma demande et sous mes yeux, faire préparer dans le fournil de la Commission des Neuf-Marques, et à l'aide d'une farine de gruau de qualité supérieure, trois petits pains de poids, de dimensions et d'hydratation tout

semblables, mais au pétrissage desquels j'avais fait intervenir, pour le premier, de l'eau pure, pour le second de l'eau provenant de la macération d'un poids d'enveloppe représentant 14,36 pour 100 du poids du grain; pour le dernier enfin, de l'eau tenant en suspension une quantité de germes finement broyés représentant 1,43 pour 100 de ce même poids, c'est-à-dire la quantité même que le grain entier en aurait pu apporter dans les produits de la mouture.

Pétris, fermentés et cuits dans les mêmes conditions, ces pains, à la sortie du four, et après refroidissement, ont présenté les différences les plus grandes. Le premier était d'une couleur blanc jaunâtre tout à fait satisfaisante, le second présentait une coloration grise, le troisième, celui qui avait été pétri en présence des débris du germe, avait une teinte bis prononcé.

Cette expérience, à laquelle a bien voulu assister M. Way, Président de la Chambre syndicale des grains et farines, établit d'une manière péremptoire que, parmi les matières azotées solubles que le germe contient, figure, pour une proportion notable, cette céréaline dont l'influence sur la qualité du pain a été, il y a vingt ans, établie par Mège-Mouriès.

De cette observation cependant, je me garderai bien de conclure à l'absence de la diastase et à la présence exclusive de la céréaline dans le germe. L'une et l'autre, au contraire, s'y rencontrent très probablement côte à côte; mais c'est à l'influence de la seconde qu'il se faut principalement attacher.

Cette influence et l'énergie avec laquelle elle se manifeste permettent, dès à présent, je crois, de conclure que, au point de vue de la qualité du pain que la farine fournira, l'exclusion des germes du produit de la mouture est chose nécessaire.

Cette conclusion, on peut cependant la retarder encore.

L'étude de la matière grasse que le germe contient à la proportion de 12,50 pour 100 va permettre, en effet, de lui donner plus de force. Cette matière grasse, identique à celle que l'on extrait des cellules du tégument séminal, est une des plus oxydables que la nature végétale nous offre. Sirupeuse au moment où elle vient d'être extraite et douée à ce moment d'un parfum de noisette déclaré, elle ne tarde pas à se modifier au contact de l'air; en deux ou trois jours, elle devient visqueuse, épaisse, et bientôt se montre remplie de matière résineuse solidifiée et insoluble dans la benzine. En même temps, le parfum agréable qui la caractérisait à l'origine disparaît, pour faire place à l'odeur connue des graisses rancies.

Enfermée dans les cellules du germe, cette huile peut, sans aucun doute, y demeurer longtemps inaltérée; mais, aussitôt que, sous les engins du meunier, ces cellules molles ont été écrasées ou déchirées, l'huile qui exsude et s'échappe de tous côtés se dissémine à travers la masse farineuse; et, au contact de l'air qui pénètre celle-ci, subit rapidement la transformation que je viens de décrire.

C'est, il n'en faut pas douter, à l'influence de l'huile abandonnée par les germes broyés qu'est dû principalement le rancissement des farines.

Quant aux matières solubles non azotées, elles paraissent formées surtout de dextrine, peut-être de gomme et de divers produits en cours de transformation. On n'y trouve que des traces de sucre.

Enfin la proportion des matières minérales apportées par le germe au compost alimentaire est tellement faible, que, malgré la présence abondante des phosphates parmi ces matières, il est inutile de s'y arrêter.

La conclusion à tirer des observations qui précèdent s'indique d'elle-même.

Sans doute, le germe du grain de froment est riche en matières azotées; mais, parmi ces matières, figure, et cer-

tainement en abondance, la céréaline qui détermine la formation du pain bis.

Sans doute, ce germe est riche en matière grasse, mais cette matière grasse, aussitôt hors des cellules qui dans le tissu végétal la retiennent, s'altère rapidement.

D'où résulte qu'à chaque avantage apporté par le germe correspond un désavantage plus grand encore.

Si, d'ailleurs, on réfléchit combien est faible, par rapport au grain entier et même par rapport à l'amande seule, le poids du germe qui ne représente guère plus de 1 pour 100 du poids du premier, on n'hésitera plus à conclure que le germe, comme l'enveloppe, doivent être rejetés du produit de la mouture, et que c'est à l'amande farineuse seulement que l'alimentation humaine doit s'adresser.

§ V. — ÉTUDE SOMMAIRE DE L'AMANDE FARINEUSE.

Lorsqu'on se place au point de vue de la question spéciale, qui fait l'objet des recherches exposées dans ce Mémoire, c'est-à-dire au point de vue de l'utilité que peuvent posséder, pour l'alimentation humaine, les diverses parties du grain de froment, l'étude de l'amande farineuse ne saurait longtemps retenir.

C'est un fait admis par tous, en effet, et que de nombreux travaux ont permis de vérifier, que, pour la presque totalité, on pourrait même dire, à la rigueur, pour la totalité de sa masse, l'amande farineuse du grain de blé est digestible et assimilable par l'homme.

Aussi me bornerai-je à signaler, dans ce paragraphe, quelques faits particuliers que l'étude de cette amande m'a fournis.

C'est à Payen, je l'ai fait remarquer au début de ce Mémoire, que nous devons les premières notions sur l'histologie de l'enveloppe du grain de froment. C'est à lui également que nous devons de savoir quelle est, dans

l'amande farineuse, la situation respective de l'amidon et du gluten.

Les faits qu'il a établis à ce sujet sont utiles à rappeler; dans maintes et maintes publications, en effet, aujourd'hui encore, on voit, au sujet du gluten surtout, reproduire fréquemment de fâcheuses erreurs.

Les expressions dont Payen s'est servi pour caractériser le gisement du gluten dans l'amande farineuse ne sauraient laisser aucun doute sur sa pensée. C'est dans le troisième de ses Mémoires sur le développement des végétaux que la découverte faite par lui à ce sujet, se trouve signalée ([1]).

« On discerne, dit-il à la page 12 de ce Mémoire, à sa coloration jaune citron, due au contact de l'iode et à ses fragments étirés, la substance souple, élastique qui *empâte* les grains d'amidon. »

Plus loin, à la page 13, Payen revient sur cette observation en disant :

« On voit, sous cette rangée de cellules (c'est des cellules du tégument séminal qu'il s'agit), les premières cellules de la masse du périsperme qui contiennent l'amidon, *enchâssé* dans le gluten. »

On ne saurait, à ce sujet, s'exprimer d'une façon plus nette, et la structure anatomique de l'amande farineuse peut, par suite, et d'une manière générale, être représentée en disant que cette amande est formée de grandes cellules à parois transparentes, toutes remplies d'une masse compacte de gluten, au milieu de laquelle les granules de matière amylacée sont empâtés.

C'est en étudiant cette distribution respective du gluten et de l'amidon que j'ai été conduit à admettre, pour les matières contenues dans les cellules du tégument sé-

---

([1]) *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 12 et 13, année 1846.

minal et du germe, une structure analogue, et résultant de la dissémination des gouttelettes huileuses à travers une masse compacte de matière azotée.

A l'intérieur des cellules qui forment le réseau de l'amande farineuse, ce sont toujours des produits identiques et identiquement disposés que l'on rencontre; mais ceux-ci offrent alors, suivant le point de l'amande qu'ils occupent, des dimensions relatives différentes.

Observés vers la périphérie de cette amande, les grains d'amidon se montrent toujours d'une petitesse extrême; en ce point, d'habitude, ils ne mesurent que $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{150}$ de millimètre de diamètre; mais, aussitôt que l'on s'en éloigne et qu'on pénètre vers le centre du grain, on voit les granules amylacés augmenter de volume et se présenter avec leurs dimensions maxima, c'est-à-dire mesurant $\frac{1}{40}$ de millimètre au grand axe.

C'est ce que montrent les vues n°s 13, 14 et 15. Les deux premières représentent une coupe longitudinale de grain de froment, à l'agrandissement de 55 diamètres. Sur la vue n° 13, on voit au-dessous du tégument séminal les premières cellules de l'amande remplies de grains d'amidon, d'une petitesse telle que, même à cet agrandissement, on a peine à les discerner. Sur la vue n° 14 prise au centre du grain, les granules amylacés dont les cellules sont remplies apparaissent, au contraire, avec des dimensions facilement appréciables.

Sur la vue n° 15 où se trouvent reproduites, mais à l'agrandissement de 180 diamètres, cette fois, les trois ou quatre premières rangées de cellules de l'amande, cette différence est plus facile à constater encore.

L'importance de cette observation n'échappera à personne. Du fait de la petitesse plus grande des grains d'amidon logés près de la périphérie, résulte nécessairement l'existence entre ces grains d'espaces plus considérables. Ces espaces, c'est le gluten qui les remplit; d'où cette

conséquence nécessaire que les portions de l'amande situées directement au-dessous du tégument séminal doivent être les plus riches en gluten.

C'est là un fait depuis longtemps établi par la pratique, mais dont l'observation précédente permet de fournir l'explication scientifique, un fait qui d'ailleurs justifie pleinement l'opinion par laquelle on voit, au point de vue de leur richesse en gluten, attribuer aux blés allongés et à grande surface une supériorité marquée sur les blés à grains ronds dont la surface sphérique est nécessairement moindre.

La découverte faite par Payen relativement au mode respectif de gisement de l'amidon et du gluten dans l'amande farineuse a reçu il y a quelques années, de M. Prillieux, professeur à l'Institut agronomique, une élégante confirmatiou. Dans un important travail sur la coloration et le mode d'altération des grains de blé rose, M. Prillieux a montré les *micrococcus* qui déterminent cette altération, dévorant d'abord les granules amylacés, sans toucher au gluten, et laissant celui-ci sous la forme d'une masse creusée de vacuoles vides dont ehacune indique la place et le volume que le grain d'amidon occupait.

J'ai obtenu, de mon côté, et par un procédé différent, une démonstration très nette de la proposition de Payen.

Ce procédé a consisté à faire digérer, par la diastase, tout l'amidon contenu dans l'amande farineuse, de façon à réserver et à laisser intact le réseau glutineux dans lequel cet amidon était enchâssé.

Des coupes minces (mesurant $\frac{1}{20}$ de millimètre) de grain de froment ont été d'abord immergées dans l'alcool, de façon à déterminer la coagulation du gluten; puis, ces coupes ont été, à la température de 70°, macérées pendant quatre heures dans une solution de diastase. Dans ces conditions, l'amidon a peu à peu et totalement disparu, laissant en place une membrane d'une fragilité extrême,

que j'ai pu cependant étudier et reproduire photographiquement sous le microscope, et dans laquelle, avec un peu d'attention, on retrouve, comme autant de logettes vides, tous les emplacements primitivement occupés par la matière amylacée.

Traitées de cette façon, les coupes minces semblent tout d'abord, comme l'indiquent les vues n°s 16 et 17 où ces coupes se trouvent reproduites à l'agrandissement, dans le premier cas, de 17 diamètres; dans le second, de 55 diamètres, n'avoir subi aucune modification. Volontiers on y compterait les grains d'amidon que l'on croit voir encore en place. Elles n'en contiennent cependant aucun; au contact de l'eau iodée, en effet, aucune coloration bleue n'apparaît, et la masse glutineuse seule se colore en jaune brun.

C'est dans de grandes cellules de forme allongée, mesurant de $\frac{2}{10}$ à $\frac{3}{10}$ de millimètre au grand axe, sur $\frac{1}{10}$ de millimètre au petit axe, que l'amidon et le gluten, l'un enchâssé dans l'autre, se trouvent logés. Les parois de ces cellules sont transparentes, minces, molles et présentent, quant à leur composition, une analogie remarquable avec l'endoplèvre et les parois des cellules du tégument séminal; comme celles-ci, c'est, non pas, de cellulose pure, mais de cellulose pénétrée de matière azotée qu'elles sont faites. C'est ce que j'ai pu reconnaître directement en soumettant ces parois dégagées de gluten et d'amidon, à l'action de l'eau iodée qui les colore en jaune clair.

La mise à découvert de ces parois peut, d'ailleurs, être réalisée de deux façons, soit chimiquement, en dissolvant d'abord l'amidon au moyen de la diastase, ensuite le gluten au moyen de la pepsine très légèrement acidulée, soit mécaniquement, en froissant légèrement et avec des précautions infinies, une coupe mince, à la main ou avec un pinceau très doux. C'est par ce dernier procédé qu'a été préparée la coupe en partie vidée que représente, à

55 diamètres, la vue n° 18, et dont j'ai joint à ce Mémoire la reproduction photographique, afin de montrer, en y laissant quelques cellules pleines au milieu d'autres cellules vides, de quelle façon le gluten et l'amidon se trouvent logés dans l'amande farineuse.

A ces observations sur quelques points spéciaux de la structure anatomique de l'amande farineuse, ce serait une superfétation, je crois, que de joindre une étude de sa composition chimique et de sa valeur alimentaire.

Sa composition chimique a été établie par l'analyse, maintes fois répétée, des gruaux et des farines qu'elle fournit; sa valeur alimentaire est établie par l'usage que nous en faisons chaque jour.

Sa digestibilité complète peut cependant, et sans recourir à l'expérience directe, être aisément établie : il suffit, pour cela, de soumettre des tranches de pain obtenues de farines de gruaux d'une pureté parfaite, à l'action successive de la diastase et de la pepsine.

Sous l'influence de ces deux agents, on voit la masse panaire disparaître peu à peu. Le liquide presque transparent que fournit cette double digestion ne présente plus alors que quelques traces d'huile à la surface, à la partie inférieure qu'un dépôt insignifiant. Étudié sous le microscope, ce dépôt se montre formé principalement par les feuillets déchirés des parois cellulaires de l'amande. Ces parois, dont le poids est à peine appréciable, représentent, en réalité, la seule portion indigestible de l'amande farineuse, et l'on peut dire, en réalité, que celle-ci doit être considérée comme étant tout entière assimilable pour l'homme.

§ VI. — Conclusions.

Les conclusions qu'il convient de tirer des recherches qui précèdent me paraissent clairement indiquées, et c'est à l'inutilité de l'admission de l'enveloppe et du germe

parmi les produits de mouture destinés à l'alimentation de l'homme, qu'aboutit, en fin de compte, l'étude détaillée des diverses parties du grain de froment.

Il suffit, en effet, de résumer les résultats principaux mis en lumière par cette étude, pour aussitôt reconnaître que l'amande farineuse seule apporte à cette alimentation des matériaux dont l'utilité parfaite ne s'accompagne d'aucun inconvénient.

L'enveloppe est riche en matières azotées, elle en contient 18,75 pour 100, et, comme elle représente à elle seule 14,36 pour 100 du poids du grain, l'importance de ces matières azotées est à considérer au premier chef; mais l'expérience apprend qu'elles ne sont solubles ou solubilisables par l'appareil digestif de l'homme, et par suite, assimilables que dans une proportion insignifiante; cette proportion atteint à peine $\frac{4}{1000}$ du poids du grain. Elle apprend, en outre, que, parmi ces matières azotées, figure la céréaline découverte par Mège-Mouriès, c'est-à-dire le ferment qui détermine la formation du pain bis.

Dans la composition de cette enveloppe, les matières minérales solubles dans les sucs digestifs figurent pour une proportion sérieuse. Ce serait une erreur, cependant, que de conclure de ce fait à l'utilité de l'admission de l'enveloppe du grain de froment dans le compost alimentaire humain. D'une part, en effet, la proportion de matières minérales ainsi offerte à l'alimentation reste, malgré tout, faible par rapport à la masse totale : elle ne représente que $\frac{4,5}{1000}$ du poids du grain; d'une autre, l'argument résultant de l'influence de la céréaline sur le produit de la panification possède, en cette question, une importance prépondérante.

Plus riche encore que l'enveloppe en matières azotées, et en matières azotées très probablement assimilables, le

germe, cependant, doit être, comme elle, éliminé des produits de mouture destinés à l'alimentation humaine. Parmi les matières azotées qu'il contient, en effet, se trouve encore, et en grande proportion, la céréaline prête à exercer, au moment de la panification, son influence nuisible.

A côté d'elle en outre, figure, dans les tissus du germe, une huile éminemment oxydable qui, s'échappant avec facilité des cellules qui la renferment, se dissémine à travers la masse farineuse et en rend l'altération prompte et facile.

Tout compte fait d'ailleurs, c'est à un chiffre véritablement bien peu élevé, c'est tout au plus à 1 pour 100 de matières azotées, à 0,5 pour 100 de matières minérales susceptibles d'assimilation que s'élèverait le gain correspondant à l'introduction de l'enveloppe et du germe réunis dans les produits de la mouture destinés à l'alimentation humaine. Et encore convient-il de remarquer aussitôt que, parmi les matières azotées intervenant de ce fait, une grande partie, directement solubles dans l'eau, ne possèdent probablement qu'une faible valeur nutritive.

Ce gain si modeste ne saurait, en tout cas, compenser les graves inconvénients qu'apportent avec eux le germe et l'enveloppe, c'est-à-dire d'une part, la facilité d'altération qu'acquièrent, par suite de leur présence, les produits de la mouture, d'une autre, la préparation inévitable, à l'aide de produits ainsi mélangés, de pains bis, gras et lourds.

C'est donc à rejeter, autant que les moyens mécaniques dont elle dispose le lui permettent, l'enveloppe et le germe, à réserver pour l'alimentation humaine l'amande farineuse, et l'amande seulement, que doit tendre aujourd'hui la meunerie, et c'est, par conséquent, sur les engins et les procédés qui, du produit de la mouture, éloignent, dans la plus large mesure, les débris autres que ceux fournis par cette amande qu'elle doit, de préférence, porter son choix.

Quant aux enveloppes et aux germes enlevés, de ce fait, à l'alimentation humaine, ce serait une erreur que de les considérer comme perdus. Ce que l'appareil digestif de l'homme ne sait pas faire, paraît, d'après les recherches des physiologistes modernes, être chose possible pour l'appareil digestif des animaux, et ce que l'homme aura ainsi perdu sous la forme de pain, il pourra le retrouver sous la forme de viande.

SUR LES DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES ENTRE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET LES AUTRES ACIDES;

PAR MM. BERTHELOT ET GUNTZ.

Les déplacements réciproques des acides dans leurs sels sont régis par la grandeur relative des chaleurs de formation : cette règle, établie par l'un de nous, peut être vérifiée en complète rigueur, pourvu que l'on fasse entrer en compte tous les composés, tels que hydrates, sels neutres, sels acides et sels doubles, susceptibles de prendre naissance dans les conditions des expériences : chacun d'eux étant pris dans le degré actuel de stabilité, ou, s'il y a lieu, de dissociation qu'il affecte individuellement, sous l'influence de la chaleur ou du dissolvant.

Tout autre calcul tendant à faire entrer en compte seulement les composés fondamentaux, non dissociés, et à montrer qu'ils réagiraient directement avec absorption de chaleur, est fictif et incorrect, parce qu'il néglige ou écarte arbitrairement un certain nombre des corps, qui se produisent nécessairement et qui peuvent être constatés en fait dans les réactions chimiques.

Ce sont les sels acides en particulier qui déterminent d'ordinaire les partages des bases entre les acides, à cause

de l'excès thermique dû à leur formation. Les équilibres résultent de leur dissociation partielle par l'eau, s'ils sont dissous; ou par la chaleur, s'ils sont isolés.

La prépondérance thermique de l'un des sels neutres peut être ainsi compensée par l'excès d'énergie dû à la formation, soit du sel acide qui y répond [bisulfate, bioxalate ([1]), etc.], soit du sel acide antagoniste [bichromate ([2])], soit des deux à la fois. On a déjà fourni à cet égard les preuves expérimentales les plus démonstratives

Si l'excès thermique dû au sel acide n'est pas suffisant, les acides les plus forts donnent seuls lieu à des équilibres (sulfates et acide chorhydrique); tandis que les acides faibles n'entrent pas en balance [sulfates et acide acétique ([3])].

Mais, si l'excès thermique est assez considérable, il y a partage et équilibre entre un acide puissant et les acides même les plus faibles. L'acide fluorhydrique va nous en fournir une nouvelle preuve.

I. Soient les *acides fluorhydrique et chorhydrique,* opposés l'un à l'autre dans leurs sels de potassium. Cherchons d'abord le maximum thermique. Pour cela, examinons les quantités de chaleur dégagées dans les quatre réactions possibles; bien entendu, en excluant du calcul l'état dissous, dans lequel l'action de l'eau complique les phénomènes, et en envisageant les corps antagonistes sous des états respectivement comparables ([4]) :

([1]) *Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 584 et 638.

([2]) Ce Recueil, 6e série, t, I, p. 100.

([3]) Du moins en négligeant les traces d'acétates acides, qui prennent naissance dans les solutions, et les partages très faibles résultant de leur présence.

([4]) Dans les réactions où intervient le fluorhydrate, il conviendrait peut-être de déduire $7^{Cal},2$ pour tenir compte de la condensation du gaz fluorhydrique. Mais, ce chiffre retranché, la formation du fluorhydrate répond encore à un excès de $+2^{Cal},8$, à partir de l'acide fluorhydrique liquide. Ceci ne modifie donc pas nos conclusions.

			Cal
$2HF$ gaz + $2KCl$ solide	=	$2KF$ solide + $2HCl$ gaz...........	−22,0
»	=	KF, HF sol. + KCl sol. + HCl gaz...	+10,0
$2HCl$ gaz + $2KF$ solide	=	$2KCl$ solide + $2HF$ gaz...........	+22,0
»	=	KF, HF sol. + KCl sol. + HCl gaz..	+32,0

Dans tous les cas, le maximum thermique correspond à la formation du fluorhydrate de fluorure.

Telle est la prévision théorique. Or l'expérience vérifie la théorie.

En effet, si l'on fait passer à froid un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec sur du fluorure de potassium sec, contenu dans une nacelle de platine, l'acide chlorhydrique est absorbé d'abord, sans que l'acide fluorhydrique se dégage : il se forme du chlorure et du fluorhydrate de fluorure de potassium, ainsi que l'analyse le démontre.

De même, l'acide fluorhydrique gazeux, agissant sur le chlorure de potassium, le transforme d'abord en fluorhydrate de fluorure, tandis que l'acide chlorhydrique se dégage.

Si l'on élève la température, la dissociation intervient, le fluorhydrate se décompose en sel neutre, corps fixe, qui reste dans la nacelle, et en acide fluorhydrique gazeux, qui se dégage. Par suite, l'acide chlorhydrique continuant à affluer, une nouvelle portion du fluorure est attaquée, avec formation d'une nouvelle dose de chlorure et de fluorhydrate de fluorure, lequel est dissocié à son tour par la chaleur. Ces actions, se réitérant, finissent par amener la transformation totale du fluorure en chlorure.

Réciproquement, lorsqu'on fait passer un courant d'acide fluorhydrique gazeux sur le chlorure, la transformation du chlorure en fluorure a lieu peu à peu, et elle s'explique d'une façon identique.

Les mêmes réactions ont lieu dans les dissolutions; seulement les valeurs thermiques ne sont plus assujetties à

être nécessairement positives, à cause de l'inégalité des chaleurs de dissolution des corps mis en présence.

En fait, l'expérience donne, pour les deux valeurs réciproques :

HF $(1^{éq} = 2^{lit})$ + KCl $(1^{éq} = 2^{lit})$, vers 8°........	+0,18
HCl $(1^{éq} = 2^{lit})$ + KF $(1^{éq} = 2^{lit})$	−2,18

Il y a réaction dans les deux cas et partage inégal du métal entre les deux acides : résultat conforme d'ailleurs aux observations de M. Thomsen sur les sels de sodium.

Mais l'interprétation nous paraît tout à fait différente de celle du savant professeur danois, qui invoque un coefficient affinitaire nouveau, l'avidité, propre à chaque acide. Nous l'attribuons, en effet, uniquement à des phénomènes thermiques connus, à savoir la formation du fluorhydrate de fluorure et sa dissociation partielle en présence de l'eau : nous établirons plus loin ce point d'une façon plus précise, et par un calcul numérique complet, en faisant varier les proportions relatives des divers composants du système.

La réaction est la même en définitive pour l'état des corps dissous que pour l'état des corps séparés de l'eau. On peut la prévoir et s'en rendre compte, soit par les calculs thermiques présentés plus haut pour les corps séparés de l'eau, soit en envisageant les deux hydracides dans l'état dissous, afin de tenir compte, autant que possible, de la formation de leurs hydrates stables, mais en opposant cependant les sels eux-mêmes dans l'état solide : ce dernier calcul est permis, en raison de l'absence d'hydrates stables des sels envisagés. On voit que les corps antagonistes sont encore ici pris deux à deux sous des états comparables.

On aura, par ce procédé de calcul :

2HF diss. + 2KCl sol.	= 2HCl diss. + 2KF sol.	−10
»	= HCl diss. + KCl sol. + KF, HF sol.	+ 4
2HCl diss. + 2KF sol.	= 2HF diss. + 2KCl sol	+10
»	= HCl diss. + KCl sol + KF, HF sol.	+14

Le maximum thermique est toujours le fluorhydrate, en présence comme en l'absence du dissolvant.

Quoique ce procédé de calcul laisse un peu à désirer au point de vue théorique, les prévisions qui en résultent doivent être et sont en effet généralement conformes aux résultats observés.

C'est ce que les déplacements réciproques entre les acides chlorhydrique et fluorhydrique vérifient, ainsi que nous venons de le montrer.

II. Les mêmes conclusions s'appliquent en théorie, d'après le calcul, comme en fait d'après nos expériences, aux déplacements réciproques entre les *acides azotique et fluorhydrique*, le fluorhydrate répondant toujours au maximum thermique. Mais il ne nous paraît pas utile de développer nos expériences, lesquelles attestent une fois de plus le parallélisme entre les acides chlorhydrique et azotique hydratés et dissous.

III. De même, avec l'*acide sulfurique,* il se forme d'abord un bisulfate et un fluorhydrate, que l'élévation de température décompose ensuite; mais nous n'insisterons pas. Nous avons vérifié l'existence de ces deux sels doubles et leur aptitude à retenir d'abord et à froid l'acide fluorhydrique. Quant au déplacement final, il est bien connu, et les calculs thermiques, aussi bien que les expériences, nous ont conduits à cet égard à des résultats conformes à ce que tous les chimistes admettent.

L'acide acétique est plus intéressant.

IV. *Acide fluorhydrique et acétique.* — Voici les calculs pour l'état gazeux des deux acides antagonistes; ils établissent la nécessité du partage :

$$\left\{\begin{array}{ll} 2HF \text{ gaz} + 2C^4H^3KO^4 \text{ solide} & \text{Cal} \\ \quad = 2C^4H^4O^4 \text{ gaz} + 2KF \text{ solide} \ldots\ldots & +19,4 \\ \quad = C^4H^4O^4 \text{ gaz} + C^4H^3KO^4 \text{ solide} + KF, HF \text{ solide} \ldots\ldots & +30,8 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} 2C^4H^4O^4 \text{ gaz} + 2KF \text{ solide} & \\ \quad = 2HF \text{ gaz} + 2C^4H^3KO^4 \text{ solide} \ldots\ldots & -19,4 \\ \quad = C^4H^4O^4 \text{ gaz} + C^4H^3KO^4 \text{ solide} + KF, HF \text{ solide} \ldots\ldots & +11,4 \end{array}\right.$$ [1]

Pour l'état d'hydrates stables et dissous des deux acides [2], les sels étant solides, le calcul donne encore :

$$\left\{\begin{array}{ll} 2HF \text{ dissous} + 2C^4H^3KO^4 \text{ solide} & \text{Cal} \\ \quad = 2C^4H^4O^4 \text{ étendu} + 2KF \text{ solide} \ldots\ldots & +4,8 \\ \quad = C^4H^4O^4 \text{ acide} + C^4H^3KO^4 \text{ solide} + KF, HF \text{ solide} \ldots\ldots & +11,8 \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{ll} 2C^4H^4O^4 \text{ dissous} + 2KF \text{ solide} & \\ \quad = 2HF \text{ étendu} + 2C^4H^3KO^4 \text{ solide} \ldots\ldots & -4,8 \\ \quad = C^4H^4O^4 \text{ étendu} + C^4H^3KO^4 \text{ solide} + KF, HF \text{ solide} \ldots & +10,0 \end{array}\right.$$

En fait, il y a déplacement et partage, tant à l'état anhydre, comme nous l'avons vérifié expressément, qu'à l'état dissous.

Donnons les observations calorimétriques pour le dernier état. Nous avons trouvé, à 10° :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^4H^4O^4(1^{éq} = 2^{lit}) + KF(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots & -0^{Cal},43 \\ KF(1^{éq} = 2^{lit}) + C^4H^3KO^4(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots & +2^{Cal},8 \end{array}\right.$$

Le déplacement partiel de l'acide fluorhydrique par l'acide acétique, dû à la formation du fluorhydrate de fluorure de potassium, est très digne d'intérêt : il contraste avec la résistance du sulfate de potasse à l'acide acétique.

---

(1) On néglige ici l'acétate acide, qui doit cependant concourir aussi au phénomène.

Les chiffres relatifs au fluorhydrate demeurent d'ailleurs positifs, même si on les diminue de $7^{Cal},2$ pour tenir compte du changement d'état du gaz fluorhydrique (*voir* plus haut, p. 356).

On peut aussi faire les calculs depuis les deux acides purs dans l'état liquide; la conclusion demeure toujours la même.

(2) Ceci ne comprend en réalité que l'acide fluorhydrique; la chaleur d'hydratation de l'acide acétique étant minime.

Cette différence ne tient pas à la force relative des acides eux-mêmes et elle fournit dès lors une nouvelle confirmation de nos théories thermiques.

V et VI. — Les *acides oxalique* et *tartrique* donnent lieu à des partages semblables, partages constatables par expériences et prévus par le calcul, soit pour l'état anhydre, soit pour l'état hydraté des acides. Ces partages résultent toujours de la formation du fluorhydrate, accompagnée cette fois de celle de l'oxalate acide ou du tartrate acide, qui concourent au phénomène. Nous supprimerons les calculs pour abréger; mais nous croyons utile de donner les expériences relatives à l'état dissous :

Oxalates.

$\frac{1}{2}C^4H^2O^8$ dissous (2^{lit}) + KF ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 9°...	$-1^{Cal},22$
$\frac{1}{2}C^4K^2O^8$ dissous (2^{lit}) + HF ($1^{éq} = 2^{lit}$)........	$+0^{Cal},82$

Tartrates.

$\frac{1}{2}C^8H^6O^{12}$ dissous (2^{lit}) + KF ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 9°...	$-1^{Cal},28$
$\frac{1}{2}C^8K^2O^{12}$ dissous (2^{lit}) + HF ($1^{éq} = 2^{lit}$)......	$+1^{Cal},43$

Les liqueurs mélangées demeurent transparentes pendant deux ou trois minutes; ce qui permet l'observation calorimétrique, avant la précipitation de la crème de tartre.

VIII. Arrivons maintenant à l'une des conséquences les plus remarquables de la théorie thermique: nous voulons dire les déplacements réciproques entre les *acides cyanhydrique et fluorhydrique.*

D'après la théorie,

		Cal
2HF gaz + 2KCy sol.	= 2HCy gaz + 2KF sol............	+27,6
»	= HCy gaz + KCy sol. + KF, HF sol.	+28,7
2HCy gaz + 2KF sol.	= 2HF gaz + 2KCy solide........	−27,6
»	= HCy gaz + KCy sol. + KF, HF sol.	+ 1,1

Le déplacement de l'acide cyanhydrique par l'acide fluorhydrique est conforme aux analogies ; mais le déplacement inverse est plus singulier. La théorie le prévoit cependant et l'expérience a confirmé ces prévisions.

En fait, au rouge sombre, il y a déplacement sensible de l'acide fluorhydrique par l'acide cyanhydrique agissant sur le fluorure de potassium, et formation de cyanure de potassium.

A froid, l'action se fait aussi ; mais elle est plus lente.

Inversement, l'acide fluorhydrique agit sur le cyanure de potassium et il en déplace l'acide cyanhydrique, en formant d'abord du fluorhydrate de fluorure.

SUR LES ÉQUILIBRES ENTRE LES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET FLUORHYDRIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET GUNTZ.

Les acides fluorhydrique et chlorhydrique peuvent se déplacer réciproquement, en raison de la formation des fluorhydrates de fluorure, tant dans l'état anhydre que dans l'état hydraté : c'est ce qui résulte de notre dernier Mémoire. Nous avons établi également que ce sel est dissocié partiellement par l'eau qui le dissout, les proportions d'acide et de fluorure réellement combinées variant suivant l'excès relatif de ces deux composants. Nous allons montrer aujourd'hui que les degrés divers de dissociation du fluorhydrate règlent les équilibres entre les deux hydracides eux-mêmes. Toute cette démonstration est la même que celle qu'a donnée l'un de nous pour les déplacements réciproques et les équilibres entre les acides sulfurique et chlorhydrique (*Essai de Mécanique chimique,* t. II, p. 638). Dans un cas comme dans l'autre, elle est fondée

sur l'existence du sel acide (bisulfate, fluorhydrate), sur sa prépondérance thermique, enfin sur sa dissociation partielle par le dissolvant.

Quatre composants interviennent ici. Faisons-les varier un à un. Voici d'abord les chiffres observés : les déductions seront présentées ensuite.

1° *Excès de fluorure alcalin :*

	Cal
$HCl(1^{éq} = 2^{lit}) + KF(1^{éq} = 2^{lit})$, vers 8°	$-2,18$
» $+ 2KF$	$-2,65$
» $+ 4KF$	$-2,60$

2° *Excès de chlorure alcalin :*

	Cal
$HF(1^{éq} = 2^{lit}) + KCl(1^{éq} = 2^{lit})$	$+0,17$
» $+ 2KCl$	$+0,25$
» $+ 4KCl$	$+0,34$

3° *Excès d'acide fluorhydrique :*

	Cal
$KCl(1^{éq} = 2^{lit}) + HF(1^{éq} = 2^{lit})$	$+0,17$
» $+ 2HF$	$+0,21$

4° *Excès d'acide chlorhydrique :*

	Cal
$KF(1^{éq} = 2^{lit}) + HCl(1^{éq} = 2^{lit})$	$-2,18$
» $+ 2HCl$	$-2,32$
» $+ 4HCl$	$-2,30$

La différence des chaleurs de neutralisation des acides chlorhydrique et fluorhydrique étendus par la potasse est égale à $-2,35$, dans les conditions de ces expériences.

Examinons maintenant les prévisions théoriques et comparons-les aux données expérimentales, en commençant par les cas limites, où la présence d'un excès de l'un des composants tend à assurer la saturation de son antagoniste ; aussi complète du moins qu'elle peut l'être, en tant que compatible avec la présence du dissolvant.

En présence d'un excès de fluorure, l'acide chlorhy-

drique tend à se changer presque entièrement en chlorure, ce corps n'étant pas décomposable par l'eau; tandis que l'acide fluorhydrique donne naissance au fluorhydrate de fluorure, tel qu'il peut exister indépendamment du chlorure de potassium, dans les dissolutions.

Cette déduction théorique est confirmée par les chiffres obtenus. En effet, le changement total du fluorure neutre en chlorure équivalent absorberait $-2^{\text{Cal}},35$.

La transformation de l'acide fluorhydrique devenu libre en fluorhydrate absorbe en outre $-0,36$; soit en tout $-2,71$.

Or ce chiffre ne s'écarte pas sensiblement du nombre observé avec un excès d'acide, soit $-2^{\text{Cal}},60$; surtout, si l'on tient compte de l'inégalité des dilutions.

Au-dessous de 2 équivalents de fluorure, la liqueur d'ailleurs n'en renferme plus assez pour qu'il soit transformable entièrement en fluorhydrate de fluorure : nous y reviendrons.

2° En présence d'un excès de chlorure alcalin, l'acide fluorhydrique tend réciproquement à se changer en fluorhydrate de fluorure; terme que la réaction ne saurait dépasser, d'après les calculs fondés sur la production des sels séparés de l'eau.

Cette formation, si elle parvenait au degré de combinaison le plus avancé qui fût compatible avec la présence du dissolvant et avec celle d'un grand excès d'acide fluorhydrique, dégagerait, d'après les données de nos expériences, la quantité de chaleur répondant à un déplacement total, diminuée de la chaleur absorbée par la formation du sel acide en dissolution, c'est-à-dire

$$+2,35-0,78=+1^{\text{Cal}},57.$$

Mais elle est empêchée d'atteindre ce terme, à cause de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le fluorure neutre; sel qui se produit toujours, car il résulte de la dissociation

du sel acide par le dissolvant. De là un équilibre entre les diverses actions simultanées.

Le chiffre maximum observé, soit + 0,34, répond, d'après un calcul facile à faire, à la décomposition réelle d'un cinquième d'équivalent de chlorure, avec formation de fluorhydrate. Or nous établirons tout à l'heure que c'est là précisément le chiffre prévu et calculé suivant une autre voie par la théorie.

On voit par là combien la dissociation du fluorhydrate est avancée dans sa dissolution aqueuse.

3° En présence d'un excès d'acide fluorhydrique, les nombres observés varient lentement (+ 0,17 à + 0,21); sans doute parce qu'il faut tout d'abord un grand excès de cet acide pour permettre à une certaine fraction de fluorhydrate réel de subsister en présence de l'eau. Les nombres ci-dessus, d'après le même procédé de calcul, accuseraient la décomposition d'un huitième ou d'un dixième de chlorure : ce qui répond encore aux valeurs déduites de la théorie.

4° En présence d'un excès d'acide chlorhydrique, nous réalisons, au contraire, le déplacement à peu près total de l'acide fluorhydrique : résultat prévu par la théorie, à cause de la stabilité du chlorure et de la dissociation du fluorhydrate.

Les cas limites étant ainsi définis, examinons les résultats intermédiaires.

Si l'on abaisse le fluorure neutre au-dessous de la proportion de 2 équivalents pour 1 équivalent d'acide chlorhydrique, ce dernier corps ne peut plus être changé entièrement en chlorure, parce qu'il décompose seulement le fluorure neutre et non le fluorhydrate; une partie de l'acide chlorhydrique reste donc libre.

A équivalents égaux, il semble que l'on devrait obtenir le déplacement de la moitié seulement de l'acide fluorhydrique, avec formation de fluorhydrate de fluorure,

conformément à l'équation

$$2HCl + 2KF = KCl + KF, HF + HCl.$$

Mais le fluorhydrate de fluorure ainsi formé ne peut subsister en totalité en présence de l'eau : il se dissocie en partie, et même pour une fraction très considérable, car la proportion relative qui subsiste passe de 2 parties à 5 parties sous l'influence d'un excès d'acide fluorhydrique, ainsi que nous l'avons démontré dans un Mémoire précédent. Cela étant établi, les liqueurs renferment une dose considérable de fluorure neutre, qui est attaqué par l'acide chlorhydrique resté libre, en produisant une nouvelle dose de chlorure neutre et d'acide fluorhydrique, lequel tend de son côté à accroître la stabilité du fluorhydrate subsistant et, par conséquent, à en augmenter la proportion.

Ce changement donnerait lieu seulement à une absorption de — 2,72 pour 2KF ; et pour 1KF, de — 1,34, si tout le fluorhydrate subsistait. Mais le dernier sel est en partie dissocié par l'eau, en acide fluorhydrique et fluorure neutre, lesquels constituent, avec le fluorhydrate subsistant, un système en équilibre. L'addition d'un excès d'acide chlorhydrique modifie cet équilibre et attaque le fluorure neutre résultant de la dissociation, lequel tend à son tour à se changer en fluorhydrate de fluorure et acide fluorhydrique, par suite de la production d'une certaine dose de chlorure de potassium. La proportion du fluorhydrate de fluorure dans la liqueur est ainsi accrue, et cela d'autant plus que la stabilité de ce sel est augmentée par la présence d'une certaine dose d'acide fluorhydrique libre.

La nouvelle réaction, opérée au sein des dissolutions, absorbe encore de la chaleur. Or on peut évaluer cette dernière jusqu'à un certain point par la théorie. Il suffit de prendre comme base des calculs les expériences faites sur le fluorhydrate pur, mis en présence d'un excès de son

propre acide. Ces expériences, en effet, tendent, nous l'avons montré, à faire admettre que la proportion du sel acide compatible avec le dissolvant, indépendamment de toute autre réaction, passe de 2 à 5 parties, sous l'influence d'un grand excès d'acide. En admettant que le dernier degré marque le terme supérieur de la décomposition du fluorhydrate par l'eau, nous devrons admettre réciproquement que les quatre cinquièmes du fluorure primitif seront décomposés par l'acide chlorhydrique, agissant à équivalents égaux sur le fluorure. L'absorption de la chaleur correspondante sera dès lors

$$-2,75 \times \tfrac{4}{5} = -2,18.$$

Or ce nombre, déduit de la théorie, est exactement le nombre fourni par l'expérience (p. 362).

Réciproquement, l'acide fluorhydrique, agissant à équivalents égaux sur le chlorure de potassium, doit donner naissance à un cinquième d'équivalent de fluorhydrate apparent, ce qui dégage

$$\tfrac{1}{5}(+2,35 - 0,78) = +0,16;$$

Ce chiffre, déduit de la théorie, est également conforme à l'expérience (+ 0,17; p. 362).

Mais, si l'on augmente le chlorure alcalin ou l'acide fluorhydrique, la dose du fluorhydrate possible croîtra peu à peu; quoique plus lentement que la simple proportionnalité, à cause de l'accroissement de dissociation produit par la dose de l'eau qui croît simultanément.

La théorie est donc pleinement vérifiée, jusque dans ses dernières conséquences numériques.

Ainsi, dans tous les cas, il se produit un équilibre entre l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique, opposés dans leurs sels de potassium, et cet équilibre est réglé par la formation du fluorhydrate de fluorure et par sa stabilité propre; c'est-à-dire par le degré constaté de sa dis-

sociation en présence de l'eau. La stabilité du chlorure de potassium simplifie d'ailleurs les phénomènes.

S'il s'agissait d'un acide antagoniste, susceptible de former aussi plusieurs sels en présence des bases, parmi lesquels des sels acides dissociables, tels que les bioxalates, ou les bitartrates ou même les biacétates, il faudrait tenir compte de cette circonstance. Il faudrait aussi tenir compte de la décomposition partielle par l'eau des sels neutres des acides faibles, tels que les cyanures alcalins et même les acétates.

Mais toutes ces dissociations peuvent être conçues, démontrées et mesurées par expérience, indépendamment des partages dont elles fournissent la règle. Il est donc permis d'affirmer que la théorie se suffit toujours à elle-même; nous voulons dire qu'elle règle la statique des réactions salines, sans recourir à des coefficients affinitaires mystérieux et variables en fait avec les couples d'acide que l'on oppose; en un mot, sans invoquer d'autres données que celles qui peuvent être fournies par les seules mesures thermochimiques.

REMARQUES SUR LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM;

PAR M. BERTHELOT.

Les faits que je viens de développer montrent une fois de plus comment le principe du travail maximum ramène la prévision des actions chimiques à deux données fondamentales : la connaissance des quantités de chaleur dégagées, quantité dont la plus grande somme positive détermine l'action chimique proprement dite; et la connaissance de la dissociation, laquelle rend compte des équilibres.

Ce n'est pas à dire qu'il ne se produise jamais d'absorp-

tion de chaleur dans les actions chimiques. Mais cette absorption résulte toujours, comme je l'ai établi, des énergies extérieures, étrangères à l'affinité proprement dite. En effet, les phénomènes accompagnés par une absorption de chaleur sont produits par les causes suivantes :

Soit par la dissociation, constatable séparément sur les composés fondamentaux, ou sur les composés secondaires, observables en fait, qui en dérivent;

Soit par les changements d'état (fusion, vaporisation, inégalité des condensations et des chaleurs spécifiques).

En un mot, je le répète, les phénomènes endothermiques sont produits par les diverses énergies extérieures et étrangères, susceptibles d'être introduites par les lois connues de la Physique et de la Thermodynamique.

Quelques mots sont nécessaires, relativement à l'influence de la température sur les actions chimiques et à l'intervention des énergies calorifiques qui peuvent en être la conséquence. En principe, les théorèmes thermodynamiques relatifs aux relations qui limitent la transformation de la chaleur en travail, suivant le degré de température auquel on opère, ne sont applicables au travail d'une force que si ce travail résulte d'une transformation de la chaleur, et réciproquement, dans le cours de l'opération effectivement réalisée. Lorsque cette transformation n'est pas l'intermédiaire nécessaire du travail accompli, les limites introduites par ces théorèmes n'ont pas non plus d'existence nécessaire. Ce n'est donc que pour les cas où il y a intervention réversible des énergies calorifiques dans les phénomènes chimiques, par exemple dans les dissociations, fusions, vaporisations, actes de dissolution, changements d'état, etc., que ces théorèmes peuvent être invoqués; peut-être aussi, pour les cas où l'inégalité entre la chaleur spécifique des corps composants et celle des corps résultants fait intervenir une quantité de chaleur variable avec la température. Ces derniers cas méritent attention.

En effet, l'affinité chimique, en tant que mesurée par la chaleur dégagée dans les réactions, peut être exprimée par la somme de deux termes, l'un constant, représentant, si l'on veut, la chaleur dégagée à — 273°; l'autre variable avec la température absolue, soit

$$\alpha = A + f(t).$$

Dans les calculs et dans les applications du principe du travail maximum, j'ai toujours cherché à éliminer le second terme, ou du moins à le réduire à la plus petite valeur possible. C'est ainsi que j'ai établi comme terme de comparaison la chaleur de combinaison des gaz parfaits formés sans changement de volume; circonstance dans laquelle la chaleur spécifique du composé paraît être en général égale à la somme de celles des composants ([1]). C'est également ce que j'ai fait pour les réactions dans lesquelles interviennent seulement des corps solides, la somme des chaleurs spécifiques étant alors sensiblement la même pour les composants et pour les composés ([2]) (ainsi que la somme des volumes d'ailleurs). Dans ces conditions, et au voisinage de la température ordinaire, la chaleur dégagée est à peu près indépendante de la température : la fonction des températures est dès lors nulle ou sensiblement.

La fonction des températures, ou sa dérivée, ne serait susceptible d'acquérir une valeur notable, dans les cas de ce genre, que s'il y avait toujours un commencement de dissociation; c'est-à-dire si tout corps, à toute température, donnait des indices de décomposition réversible. Or cette hypothèse est en opposition formelle avec ce que nous savons. J'ai conservé un mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène pendant quinze ans, sans qu'il s'y soit formé la moindre trace de vapeur d'eau. Réciproquement, j'ai ouvert des

---

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 111.
([2]) *Même Ouvrage*, t. I, p. 120.

vases scellés à la lampe du temps de l'Empire romain et contenant des liquides aqueux, dans lesquels il ne s'était pas formé la plus légère trace d'hydrogène et d'oxygène. J'ai également conservé pendant quinze ans du gaz ammoniac, sans qu'il donnât le moindre indice de décomposition : expérience d'autant plus décisive que l'azote et l'hydrogène, une fois mis en liberté, ne se recombinent plus. Dans ces diverses circonstances, et spécialement lorsqu'il y a changement d'état et, par suite, élimination du produit, le moindre effet de décomposition ou de combinaison tendrait à s'accumuler, de façon à devenir manifeste au bout d'un temps prolongé. Comme il n'en a rien été d'après les observations précédentes, il est, je crois, établi que la tension de dissociation de ces composés est rigoureusement nulle dans les conditions et les limites d'erreurs de nos mesures : je dis nulle et non pas très petite.

Ainsi la limite de température à laquelle ces corps commencent à se combiner, ou à se décomposer, dans des conditions données, est une limite absolue. Ce caractère de discontinuité est l'une des lois fondamentales de la Chimie : il existe aussi pour la proportion définie de ses combinaisons. C'est là une circonstance, qui ne doit pas être oubliée dans les applications théoriques de la Thermodynamique aux phénomènes chimiques.

Ceci étant constaté, il est un autre fait capital, que j'ai mis en évidence par de très nombreuses expériences, et sur lequel je crois devoir insister de nouveau : c'est le suivant.

Pour que les équilibres chimiques se produisent, il est nécessaire qu'il y ait dissociation :

Soit dissociation des composés fondamentaux, ce qui arrive surtout vers le rouge ou au-dessus ;

Soit dissociation des composés secondaires, hydrates, sels acides, sels doubles, etc., ce qui arrive principalement dans les dissolutions, et aussi dans les décompo-

sition pyrogénées. Un grand nombre de transformations chimiques ne s'opèrent pas tout d'un coup, surtout lorsqu'elles ne sont pas accompagnées par des élévations de température considérables; mais elles ont lieu progressivement et avec formation d'une suite de composés complexes, qui servent en quelque sorte d'intermédiaires et d'échelons successifs.

C'est par une convention superficielle et par une pure simplification d'enseignement que l'on s'obstine à écarter jusqu'ici ces composés secondaires des calculs et des raisonnements. Les affinités qui les forment sont aussi réelles que celles qui déterminent les combinaisons fondamentales; elles ont leur poids propre dans les phénomènes et il n'est nullement permis de négliger les réactions chimiques qu'elles déterminent. Or c'est la dissociation de ces composés secondaires qui préside à la plupart des équilibres chimiques des dissolutions, comme de ceux qui se produisent au-dessous du rouge. Cette condition est remplie, je le répète, dans tous les cas que je connais.

La condition de dissociation est donc essentielle dans la production des équilibres chimiques; mais elle ne suffit pas.

Il faut aussi que le composé dissociable réponde au maximum thermique : ainsi qu'il arrive avec le bisulfate de potasse et le fluorhydrate de fluorure, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates et sur les fluorures. Autrement la dissociation ne ferait que rendre le déplacement total plus facile.

Ce n'est pas tout : il faut en outre, comme je l'ai également établi, que la dissociation donne lieu à un cycle d'actions réversibles, c'est-à-dire tel que ses produits puissent régénérer, par leurs actions sur le système, le corps répondant au maximum thermique.

C'est là ce qui est réalisé, par exemple, lors de la dissociation du bisulfate de potasse : l'acide sulfurique qui

en dérive pouvant reproduire le bisulfate lui-même, en agissant sur le chlorure de potassium contenu dans le système. De même pour le fluorhydrate de fluorure, sel régénérable par l'action de l'acide fluorhydrique sur le chlorure de potassium. De là résultent les équilibres entre les acides sulfurique et chlorhydrique, chlorhydrique et fluorhydrique.

Au contraire, la dissociation de l'acétate de soude hydraté en eau et acétate anhydre ne produit aucun corps capable de réagir sur le chlorure de sodium; par suite, elle n'intervient pas dans les actions réciproques entre l'acide chlorhydrique et l'acétate de soude. L'acétate acide de soude seul pourrait y intervenir, et cela pour les mêmes raisons que le bisulfate de potasse, quoique à un moindre degré, à cause de sa dissociation plus avancée.

Ce sont là des conditions qui n'ont pas toujours été bien comprises et sur lesquelles il me semble utile d'insister de nouveau. Elles sont clairement déterminées. En en tenant compte, il est facile de reconnaître qu'il n'existe, ou plus exactement qu'il n'a été produit jusqu'ici en Chimie, aucun fait bien défini qui ne soit en concordance parfaite avec le principe du travail maximum.

SUR L'ÉTALON ABSOLU DE LUMIÈRE;

Par M. J. VIOLLE.

I. — Avant-propos.

La question de l'étalon est fondamentale en photométrie.

On s'est d'abord servi de la bougie, et aujourd'hui encore elle est d'usage courant en Angleterre et en Alle-

magne. La lampe Carcel est l'étalon exclusivement employé en France. Ces unités de lumière, la bougie et la carcel, étaient bonnes assurément pour les lumières auxquelles il s'agissait de les comparer à l'époque où des mesures photométriques régulières réclamées par l'industrie du gaz s'organisèrent dans les différents pays.

La bougie est plus faible que la carcel, mais la coloration de la lumière n'est pas sensiblement différente; et pour les lampes à huile, pour les chandelles, pour le gaz même, elle est d'une grandeur et d'une coloration parfaitement convenables. L'emploi de la bougie offre toutefois certaines difficultés que je rappellerai brièvement.

Tout d'abord, il est difficile d'avoir une matière première de composition constante. Lorsqu'on emploie la stéarine, le mode même de fabrication de cette substance ne permet guère de compter sur un produit invariable. Avec le blanc de baleine, comme en Angleterre, ou la paraffine, comme en Allemagne, les conditions sont meilleures, quoique la constance ne soit pas atteinte. Toutefois la paraffine semble préférable. Des expériences faites à diverses reprises par les gaziers, et en particulier par M. Monnier, il résulte que la bougie allemande, la *Vereinskerse,* ne varie que de 3 à 4 pour 100, tandis que la bougie anglaise, la *candle*, peut présenter des variations de 15 pour 100.

Un autre inconvénient de la bougie est la présence d'une mèche. La matière liquéfiée n'arrive dans la flamme que par l'action capillaire de la mèche : cette action dépend de la forme, du calibre, de la texture de la mèche employée : elle est variable d'un point à l'autre d'une même bougie, à plus forte raison l'est-elle dans des bougies différentes. La position même que prend l'extrémité de la mèche consumée, se recourbant plus ou moins à l'intérieur de la flamme, exerce aussi une influence sur le pouvoir éclairant.

La bougie pourra donc être un étalon très commode dans des essais rapides et multipliés, mais elle ne remplit pas la condition essentielle à laquelle un étalon absolu doit satisfaire avant tout, la constance.

La lampe Carcel, type Dumas et Regnault, vaut mieux que la bougie. Si, en effet, l'huile de colza ne peut pas être identique à elle-même, du moins l'influence de la mèche est-elle bien diminuée. L'huile est élevée mécaniquement et en quantité telle que la mèche, constamment noyée, ne se consume que très lentement, et n'a presque plus aucune influence sur la flamme. Aussi, placée entre les mains d'hommes habiles et compétents, comme elle l'est à la Ville de Paris, sous la direction de M. Le Blanc, la lampe Carcel suffit-elle parfaitement à la vérification du gaz, les écarts possibles de la lampe étant au-dessous de ceux que les règlements tolèrent pour le gaz. Mais elle ne saurait servir d'étalon absolu de lumière. Dans les expériences mêmes qui font l'objet du présent Mémoire, on verra une même lampe Carcel, alimentée d'huile du même broc, et ajustée toujours par le même opérateur, donner des résultats remarquablement constants; mais deux lampes de dates différentes, alimentées d'huiles différentes et réglées par deux personnes différentes, ont présenté un écart sensible.

Dans ces dernières années, l'importance qu'a prise l'éclairage électrique, la concurrence heureuse que la vulgarisation de cette nouvelle lumière a provoquée entre les gaziers et les électriciens ont rendu nécessaire l'établissement d'un étalon photométrique à la fois plus intense et plus précis que les anciens.

On l'a d'abord cherché dans le gaz d'éclairage (Bunsen et Roscoe, Zœllner); dernièrement encore M. Giroud en France, M. Methven en Angleterre, ont tenté d'utiliser la flamme du gaz ordinaire convenablement brûlé, et dans les usines on se sert journellement du bec Giroud comme

d'un moyen commode de contrôler la fabrication du gaz.

L'essai le plus heureux en ce sens a été fait, en Angleterre, par M. Vernon-Harcourt. Il emploie du gaz de composition sensiblement constante et le brûle dans des conditions à peu près identiques ([1]). Le combustible est la vapeur de pentane. Ce carbure d'hydrogène, extrait du pétrole, est presque toujours mélangé d'une certaine quantité d'autres carbures volatils. Même supposé parfaitement pur, et bien que brûlant sans mèche (et par conséquent d'une façon beaucoup plus satisfaisante que les graisses et les huiles), il présente encore dans son emploi de grandes difficultés.

En effet, pour établir un étalon absolu de lumière, il ne suffit pas de brûler une matière de composition constante dans un bec toujours le même : il faut que la flamme soit toujours identique, et, par conséquent, que l'air comme le gaz que l'on brûle, le comburant, ainsi que le combustible, aient une composition constante, et soient fournis dans des conditions invariables. Or tout le monde sait combien les étalons à flamme, quels qu'ils soient, subissent l'influence de toute modification apportée à l'état du comburant. Les essayeurs du gaz observent à chaque instant ce fait sur la lampe Carcel, qui, dans une pièce trop petite, contenant plusieurs opérateurs, s'écarte vite du régime normal. Le phénomène devient surtout frappant quand on compare une flamme à mon étalon, ou seulement à une lampe à incandescence, qui n'est pas influencée par les modifications de l'air extérieur. Pour avoir une flamme invariable, il faudrait donc se servir d'un combustible constant, à densité constante, et d'un comburant constant, à densité constante : posé dans ces termes, le problème est loin d'être simple.

([1]) D'après M. Monnier, l'étalon Vernon-Harcourt vaut 0,125 carcel, ou 1 carcel = 8 Vernon-Harcourt.

Ce n'est pas tout : le pouvoir éclairant d'un corps lumineux quelconque dépend essentiellement de la température de ce corps. Draper ([1]) a fait jadis des expériences à ce sujet avec un fil de platine porté à des températures de plus en plus élevées par le passage d'un courant électrique d'intensité progressivement croissante ; et, quoique sa méthode pour mesurer les températures ne fût pas très précise, il reconnut aisément que l'éclat croît beaucoup plus vite que la température. Ce fait a été confirmé par M. E. Becquerel ([2]) et par moi-même ([3]). J'indiquerai plus loin comment j'ai procédé. Pour l'instant, je me bornerai à transcrire les intensités de la lumière jaune D, émise par une lame de platine portée successivement à diverses températures.

En prenant pour unité (ainsi qu'il est aujourd'hui prescrit) l'intensité de la lumière à la température de fusion du platine, on a :

Températures.		Intensités.
775°		0,00007
954	fusion de l'argent........	0,0012
1045	» de l'or...	0,0045
1500	» du palladium......	0,271
1775	» du platine.........	1

Ces chiffres montrent combien l'intensité croît rapidement avec la température. De 1045° à 1500°, elle devient soixante fois plus grande. A la température de fusion du platine, elle est près de mille fois plus forte qu'au point de fusion de l'argent.

Plus la température d'une source lumineuse est élevée,

([1]) DRAPER, *Phil. Mag.*, t. XXX, p. 345; 1847.

([2]) E. BECQUEREL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXVIII, p. 49; 1863.

([3]) VIOLLE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 171; 1879; et t. XCII, p. 866 et 1204; 1881.

plus il est difficile de la maintenir constante, et plus il est nécessaire, cependant, d'obtenir cette constance, sans laquelle l'intensité lumineuse sera éminemment variable.

Dans une flamme, la constance de la température n'est pas facile à réaliser, car elle exige que le mélange des deux éléments, combustible et comburant, s'effectue toujours dans des conditions identiques : si ce mélange n'est pas parfait et identique à lui-même, la température variera et l'éclat variera encore davantage.

Enfin, une flamme, quelle qu'elle soit, présente encore une difficulté sur laquelle M. von Helmholtz a appelé l'attention à la dernière Conférence internationale : la flamme est transparente; et toutes choses égales d'ailleurs, la quantité de lumière émise varie avec la transparence. Ce n'est donc pas seulement la température de la flamme, mais encore sa transparence ainsi que son épaisseur, qui ne devraient subir aucune variation.

Pour fournir un étalon absolu, une flamme devrait donc satisfaire rigoureusement à un ensemble de conditions impossibles à réaliser d'une façon complète. Ce qui ne veut pas dire qu'une portion limitée d'une flamme, soigneusement alimentée par un combustible et un comburant de composition et de densité constantes, ne puisse parfaitement convenir comme étalon secondaire.

Avec un solide incandescent on évite la plus grande partie des inconvénients. Il semblerait même qu'une lampe à incandescence, recevant une quantité donnée d'énergie, constitue immédiatement un étalon photométrique absolu. Malheureusement, des complications subsistent encore. Pour nous en rendre compte, examinons d'abord rapidement l'étalon Schwendler.

Il consiste, comme l'on sait, en une lame de platine, de dimensions déterminées, illuminée par le passage d'un courant électrique d'intensité donnée. L'éclat de cet étalon serait fixe si, au bout de peu de temps, la lame de platine,

par suite de l'action même du courant électrique, n'éprouvait un changement de structure physique, une sorte de désagrégation, qui constitue un obstacle contre lequel Edison a échoué tant qu'il a essayé de fabriquer des lampes à incandescence avec des fils de platine. Tel fil de platine qui supporte certain courant depuis plusieurs jours se rompt tout à coup sous l'effort de ce même courant. Un fil réunissant les deux pôles d'une pile éprouve des modifications continuelles auxquelles correspondent des changements de résistance électrique et, par conséquent, avec un même courant, des changements de température. En outre, la surface se modifie, le pouvoir émissif change, et, à température égale, l'intensité de la lumière émise n'est plus la même. Enfin la lumière est nécessairement peu riche en rayons violets, la température devant forcément rester à une certaine distance au-dessous du point de fusion du platine. L'étalon Schwendler, déjà essayé par Draper et par Zœllner, ne répond donc pas aux conditions voulues.

Les lampes à incandescence, telles qu'on les fabrique actuellement, sont affranchies d'une partie de ces défauts, mais non pas de tous. L'intensité lumineuse, qui correspond à un régime électrique constant, varie assez lentement pour que l'on puisse la regarder elle-même comme constante durant toute une séance de plusieurs heures. Cependant, le filament de carbone s'usant, l'intensité varie à la longue. D'après M. W. Siemens, deux lampes à incandescence, d'origines différentes (Edison et Swan, par exemple) traversées par une même quantité d'énergie électrique, ne donnent pas la même quantité de lumière. Suivant la nature du charbon, l'énergie électrique se partage inégalement en énergie calorifique et en énergie lumineuse. Dans l'une des lampes, il y aura une plus grande quantité de lumière et moins de chaleur; dans l'autre, l'inverse se produira. J'ajouterai encore que l'exiguïté de la surface rayonnante, rendant impossible la mesure de

l'éclat, c'est-à-dire de la quantité de lumière émise par l'unité de surface, constitue un inconvénient réel des lampes à incandescence qui, pour toutes ces raisons, ne peuvent pas servir d'étalon absolu.

Toutefois ces lampes, comme l'a proposé M. le capitaine Abney, peuvent parfaitement servir d'étalon secondaire ([1]), à la seule condition de les comparer de temps en temps à l'étalon absolu.

Au Congrès international des électriciens en 1881, j'ai eu l'honneur de proposer comme étalon absolu de lumière le platine porté à sa température de fusion. Le phénomène employé ici a l'avantage d'être constant et susceptible de se reproduire toujours identique à lui-même. Le point de fusion est pour chaque corps une constante parfaitement déterminée : tant qu'une certaine quantité de liquide reste mêlée aux portions déjà solidifiées, la température de la masse est invariable. Un métal liquide en voie de se solidifier constitue donc un corps à température fixe. Si, en outre, ce métal, comme le platine, est inaltérable, il aura toujours le même pouvoir émissif. Sous une surface donnée, il émettra toujours la même quantité de lumière. La qualité de cette lumière dépend de la température : le platine, étant le plus réfractaire des métaux usuels, sera celui qui, à son point de fusion, donnera la lumière la plus blanche. Il s'impose donc pour la constitution de l'étalon absolu.

M. Dumas accueillit mon idée avec faveur, et dans la Conférence internationale de 1882, avec sa haute autorité et sa grande bienveillance, il voulut bien la soutenir chaleureusement. La Conférence émit le vœu que les expé-

---

([1]) Pratiquement, il sera commode sans doute d'avoir plusieurs étalons secondaires, respectivement aussi semblables que possible aux lumières qu'il s'agira de mesurer. Mon étalon ayant l'avantage de se placer à peu près à égale distance entre le gaz et la lumière électrique, il sera toujours facile d'avoir la définition exacte de chacun de ces étalons secondaires.

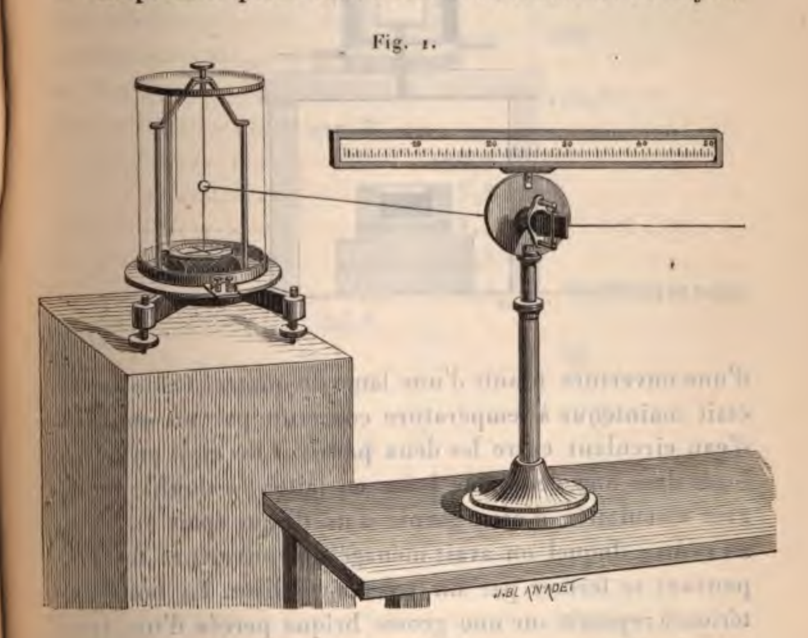
riences déjà faites dans ce sens fussent poursuivies. Par ordre de M. le Ministre des Postes et des Télégraphes, je me mis aussitôt à l'œuvre, dans un des laboratoires de l'École Normale, où M. Debray voulut bien m'autoriser à m'installer.

II. — Recherches préliminaires sur l'argent.

Pour confirmer le principe de la méthode qui consiste à prendre comme étalon de lumière un métal à son point de fusion, j'ai cru devoir, d'après le conseil de M. Dumas, commencer par une étude préliminaire sur l'argent. J'en rapporterai brièvement les principaux résultats.

Constance de la radiation pendant la solidification. — Le premier point était d'établir la constance du rayon-

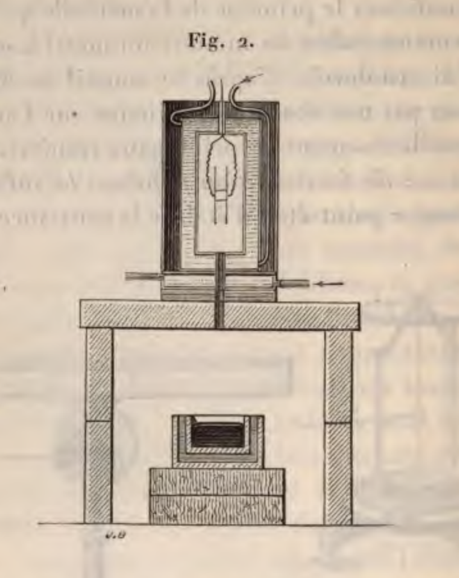
Fig. 1.



nement pendant la solidification. A cet effet, on se servit d'une pile thermo-électrique reliée à un galvanomètre à

miroir. Le galvanomètre était du modèle établi par Ruhmkorff pour la mesure des courants thermo-électriques; il était pourvu d'un miroir, en regard duquel était placée une règle divisée de Carpentier, portant réticule et miroir éclairant. La pile thermo-électrique était enfermée dans une boîte à double paroi, en laiton, noircie intérieurement, polie extérieurement et percée à sa partie inférieure

Fig. 2.



d'une ouverture munie d'une lame de quartz. Cette boîte était maintenue à température constante par un courant d'eau circulant entre les deux parois. Elle était en outre logée dans une deuxième boîte en laiton, à double fond, avec circulation d'eau, garnie d'un disque épais en bois, au centre duquel on avait ménagé une ouverture de 1^{cq}, pouvant se fermer par un volet à coulisse. La boîte extérieure reposait sur une grosse brique percée d'un trou suivant la ligne d'admission des rayons. Sous cette brique pouvait se placer le bain à étudier. L'appareil

tout entier était installé dans une cave, à l'abri des trépidations du sol et des changements de température de l'air.

Pour me rendre compte de la valeur de l'appareil, je commençai par l'éprouver au moyen du rayonnement constant émis par une plaque épaisse de platine, maintenue à 700° environ par la flamme d'un chalumeau à gaz et air. Cette plaque étant mise sous l'appareil thermo-électrique, j'ouvris le volet, et, dans une première expérience, j'observai les déviations suivantes :

m		div	
0.........		0	On ouvre le volet
			91
	81		
			106
	103,5		
			111,5
	110,5		
3.........		113,5	
4.........		115,3	
5.........		115,1	
6.........		115,5	
7.........		115,3	On ferme le volet
	24,5		
			34
8.........	7,5		
			11,5
	3,5		
9.........			4
10.........			
11.........			
12.........		0	

L'expérience, recommencée à plusieurs reprises, donna chaque fois les mêmes résultats. J'augmentai alors la sen-

sibilité de l'appareil; et, avec la même plaque de platine, je trouvai :

m		div	
0.........		0	On ouvre le volet
			337,5
	290,5		
			352,5
	339		
			355,5
		353	
3		361	
4		369	
5		374	
6		372	
7		373,5	
8		372	
9		372	
10		372,5	
11		373,5	
12		372	
13		373	
14		373	On ferme le volet
	5		
			44,5
15	1,5		
			17
	0,5		
16			6
	—1		
			2
17	—0,5		
18		0	

De ces expériences je conclus que :

1° L'aiguille du galvanomètre n'atteint sa position d'équilibre qu'après plusieurs oscillations progressives;

2° La position d'équilibre est déterminée à moins de $\frac{1}{200}$ près.

Un bain d'argent fondu fut alors glissé sous l'appareil thermo-électrique. L'argent liquide, à une température supérieure au point de fusion, étant abandonné au refroidissement sous la pile, voici ce que l'on observe :

La radiation décroît d'abord rapidement (plus ou moins vite suivant la disposition du vase qui renferme le métal en fusion); puis elle diminue plus lentement, pour s'accroître au moment même où la solidification commence sur les bords du vase. Le liquide forme alors au milieu de la partie solidifiée une sorte de lac dont les rives avancent progressivement : pendant toute cette phase du phénomène, la radiation de la surface liquide reste constante. Quand la solidification gagne le centre, une légère augmentation d'intensité se manifeste, suivie bientôt d'un décroissement rapide, qui correspond au refroidissement du métal entièrement solidifié.

Par exemple, les déviations, notées de demi-minute en demi-minute, dans deux expériences successives, furent :

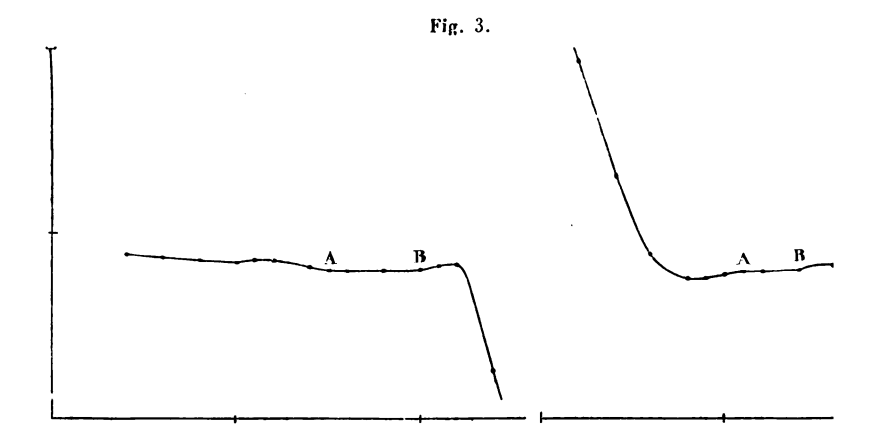
	I.	II.
	div	div
0	0	0
....		
5	94	146
»	93,5	»
6	93	116
»	93	105
7	93	95
»	93	88
8	92,5	88,5
»	93	88,5
9	93	90
»	92	90
10	91	90
»	91,5	91
11	90	91
»	90	91,5

	I.	II.
m	div.	div.
12	90	88
»	90	↓
13	89,5	
»	92	
14	92	
»	»	
15	63	
	↓	

La première fois, le métal, presque à la température de fusion, et contenu dans une double boite, se refroidit lentement; la seconde fois, au contraire, le métal, fortement surchauffé, mais dans un vase mince, se refroidit très vite. Malgré cette différence dans les conditions de l'expérience, la marche du phénomène resta essentiellement la même.

Dans les deux cas, la courbe de refroidissement présente une portion rectiligne AB (*fig.* 3), précédée d'une légère

Fig. 3.



montée et suivie d'un petit ressaut. La montée initiale provient de la surfusion, qu'il est difficile d'éviter complètement. Le ressaut final accuse un accroissement brusque

du pouvoir émissif lors de la solidification : le pouvoir réflecteur du métal diminue en effet manifestement lors du changement d'état. La portion horizontale de la courbe, figurant l'intervalle pendant lequel la radiation est constante, se trouve ainsi nettement limitée.

Une autre série, avec des déviations plus grandes, conduit aux mêmes conclusions.

Deux expériences faites dans des conditions de refroidissement différentes donnèrent :

	I.	II.
m	div	div.
0......	0	0
	....	....
		340
		263
	211	312
	218	272
	213	248
	216	227
	211	218
5......	218	214
»......	213	216
6......	214	217
»......	217	217
7......	217	217
»......	217	217
8......	217	213
»......	220	↓
9......	214	
	↓	

L'argent pourra donc fournir un étalon secondaire fixe, qui sera en particulier très commode dans toutes les mesures de spectrophotométrie, où l'intensité absolue des radiations n'a généralement pas d'importance ([1]).

([1]) Pour des expériences suivies, on emploiera utilement un four Perrot

Loi du cosinus. — J'ai reconnu, en outre, que la radiation émise sous différentes incidences par l'argent liquide suit exactement la loi du cosinus jusque vers 60°. Au delà, l'intensité de la radiation émergente est un peu supérieure à celle qui résulterait de la loi de Lambert. Ce fait a été établi par deux systèmes de mesures distinctes : mesures d'intensité calorifique et mesures d'intensité lumineuse.

Avec la pile thermo-électrique recevant un faisceau de section droite constante, on a trouvé :

Angle d'émission.	Intensité.
0°	100
15	100
30	100
45	100
60	100,8
75	104

Les mesures photométriques ont été effectuées à l'aide d'un photomètre spécial, où l'on cherchait chaque fois à rétablir l'intensité convenable pour distinguer nettement la pointe d'une aiguille; à cet effet, on modifiait, au moyen d'un *œil de chat*, l'intensité du faisceau reçu dans l'appareil. Si la sensibilité de ce photomètre n'est pas très grande, il a un avantage précieux dans le cas actuel, car il permet aisément de constater, par des mesures répétées, l'égalité de deux radiations, sans exiger leur comparaison à une troisième. On n'a trouvé ainsi aucune différence entre les intensités de faisceaux de même section droite émis sous l'incidence normale ou sous l'incidence de 45°.

---

vertical, qui permet de maintenir l'argent tout le temps qu'on désire à la température voulue.

III. — Expériences spectrophotométriques sur le platine incandescent.

Passant maintenant au platine, je rapporterai d'abord les expériences qui ont servi de point de départ à ma proposition sur l'étalon absolu de lumière.

Dans le dessein d'établir la loi de variation du rayonnement avec la température, je m'étais appliqué à mesurer les intensités lumineuses des radiations simples émises par le platine incandescent aux diverses températures que j'avais préalablement déterminées comme étant les points de fusion de certains métaux réfractaires.

Pour avoir, par exemple, du platine à 1045°, température de la fusion de l'or, on met un culot de platine d'environ 200^{gr} dans un creuset de biscuit de porcelaine; ce creuset est, à son tour, introduit dans un second creuset en terre réfractaire, contenant déjà à sa partie inférieure 500^{gr} d'or. Le tout est placé dans un gros four Perrot vertical, que traverse, suivant l'axe, un long tube en terre réfractaire, par lequel on peut voir la surface du platine. On chauffe jusqu'à fondre l'or; puis on ferme un peu le robinet d'arrivée du gaz, de manière à provoquer un commencement de solidification; on touche de nouveau au robinet, et, en réglant ainsi le gaz, on parvient sans trop de peine à se tenir juste au point de fusion. La grande masse du four assure un champ calorifique constant, d'une suffisante étendue, et permet de maintenir aisément la constance de la température.

On s'y prend exactement de même pour amener et maintenir le platine à 954°, le creuset extérieur contenant de l'argent au lieu d'or.

Il est un peu plus difficile d'opérer dans le bain de palladium; on y réussit cependant en alimentant le four avec un chalumeau Schlœsing et en protégeant les creusets par

des enveloppes de plombagine. On peut aussi, plus simplement, utiliser le palladium même, à son point de fusion, en employant le four et le chalumeau de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray,

Pour les mesures photométriques, j'ai successivement appliqué les deux méthodes par lesquelles se mesurent habituellement les intensités lumineuses : comparaison de deux champs lumineux voisins; annulation des lignes isochromatiques provoquées par un polariscope sensible. La mesure des intensités par égalisation des éclairements de deux champs contigus se fait très facilement au moyen du spectrophotomètre de M. Gouy (1). Cet appareil m'a été particulièrement utile avec les lumières faibles.

Pour les intensités plus fortes j'ai trouvé avantageux d'employer un photomètre à faisceaux superposés, analogue à celui que M. Trannin (2) a combiné sur le principe des photomètres de M. Jamin (3) et de M. Wild (4). Cet appareil, construit par M. Duboscq, est représenté ci-contre (*fig.* 4); il comprend :

Une fente F dont la moitié supérieure et la moitié inférieure reçoivent respectivement de deux prismes à réflexion totale les deux faisceaux à comparer;

Une lentille collimatrice C;

Un nicol à faces normales N, monté dans une bonnette mobile au centre d'un cercle gradué;

Un wollaston W, à arète réfringente horizontale;

Une lame de quartz Q, de 8^{mm} d'épaisseur, parallèle à

---

(1) GOUY, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII, p. 5; 1879.

(2) TRANNIN, Thèse de doctorat. Lille; 1877.

(3) JAMIN, *Cosmos*, t. X, p. 232 ; 1857.

(4) WILD, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 235; t. XCVIII, p. 568, et t. CXXXV, p. 99; 1858-68.

M. Wild a fait construire dernièrement par Pfister, de Berne, un spectrophotomètre à faisceaux superposés d'un emploi très commode (*Wied. Ann.*, t. XX, p. 452; 1883).

l'axe, et ayant sa section principale à 45° de celle du wollaston ;

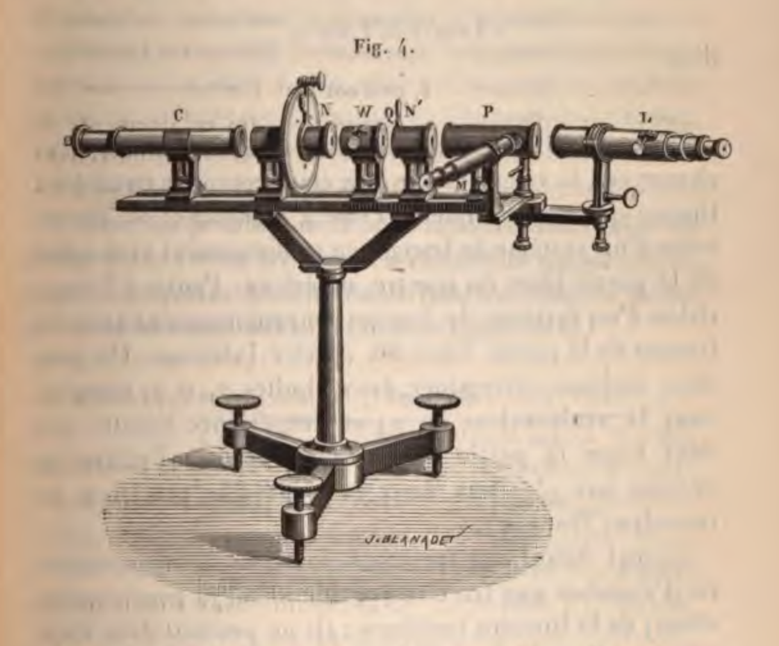
Un nicol à faces normales N' ;

Un prisme à vision directe P ;

Une lunette L, avec diaphragme oculaire ;

Une lunette micrométrique M.

Fig. 4.



Toutes ces pièces sont montées sur un banc d'optique et peuvent se changer de place suivant les besoins de l'expérience.

La lumière introduite par chacune des moitiés de la frange est, au sortir du wollaston, dédoublée en deux faisceaux polarisés à angle droit, le faisceau ordinaire de l'une des moitiés se superposant en partie au faisceau extraordinaire de l'autre (si l'angle du prisme est convenable). Les quatre faisceaux, après avoir traversé le polariscope et ensuite le prisme d'Amici, donnent quatre spectres cannelés ;

dans la partie commune, les franges alternent, et, par une rotation convenable du nicol antérieur, on peut les amener à disparaître : les intensités des deux faisceaux superposés sont alors égales. Soient α l'angle que fait la section principale du nicol avec celle du wollaston, I et I_1 les intensités de l'étalon et de la lumière à étudier, on a

$$I \cos^2 \alpha = I_1 \sin^2 \alpha,$$

d'où

$$I_1 = I \cot^2 \alpha.$$

La sensibilité de l'appareil s'évalue facilement dans chaque cas, la valeur exacte de α étant comprise entre deux limites qui correspondent, l'une à la distinction encore nette d'un système de franges en prolongement avec celles de la partie libre du spectre supérieur; l'autre à l'apparition d'un système de franges en prolongement avec les franges de la partie libre du spectre inférieur. On peut ainsi toujours déterminer deux limites α_1 et α_2 comprenant la vraie valeur de α; et l'expérience montre que dans toute la partie moyenne du spectre l'erreur ne dépasse pas $\frac{1}{200}$; aux deux extrémités la précision est moindre (Trannin).

Le seul défaut des spectrophotomètres à superposition est d'absorber une fraction considérable (75 pour 100 environ) de la lumière incidente; ils ne peuvent donc s'appliquer qu'aux rayonnements assez intenses.

Bien que suivant les cas le spectrophotomètre à faisceaux contigus ou le spectrophotomètre à faisceaux superposés convienne mieux que l'autre, l'emploi simultané des deux instruments a permis dans bien des cas d'obtenir un contrôle utile des résultats.

La source prise comme terme de comparaison était, dans toutes les expériences, une lampe brûlant 42^{gr} d'huile à l'heure.

Le Tableau suivant renferme les nombres ainsi trouvés :

on y a ajouté ceux qui proviennent d'une série de mesures faites à 775° (température évaluée par la méthode calorimétrique) :

Températures.	Intensités. $\lambda = 656$, C.	$\lambda = 589,2$, D.	$\lambda = 535$ (E = 527).	$\lambda = 482$ (F = 486).
775.....	0,00300	0,00060	0,00030	»
954.....	0,01544	0,01105	0,00715 (?)	»
1045.....	0,0505	0,0402	0,0265	0,0162
1500.....	2,371	2,417	2,198	1,894
1775.....	7,829	8,932	9,759	12,16

Si donc on prend pour unité l'intensité lumineuse du platine à 1775 dans les diverses radiations simples, on a, pour les intensités des différentes lumières simples émises par le même métal aux différentes températures :

Températures.	Intensités. $\lambda = 656$, C.	$\lambda = 589,2$, D.	$\lambda = 535$ (E = 527).	$\lambda = 482$ (F = 486).
775......	0,0004	0,00007	0,00003	»
954......	0,0020	0,0012	0,0007	»
1045......	0,0064	0,0045	0,0027	0,0013
1500......	0,303	0,271	0,225	0,156
1775......	1	1	1	1

De ces nombres nous pourrions tirer diverses conséquences, tant pour la loi du rayonnement aux températures élevées que pour les mesures de ces hautes températures par la méthode photométrique. Nous laisserons ici de côté ces deux questions importantes, nous bornant à indiquer la formule

$$I = m T b^{T^2} a^T$$

comme représentant bien les résultats : I est l'intensité

d'une radiation simple; T la température absolue; m un coefficient constant; b le nombre 0,9999938;

$$a = 1,03550 - 13\lambda,$$

λ étant la longueur d'onde en millimètres.

Ces expériences montraient, dans la radiation du platine à la température de sa fusion, une intensité intrinsèque, environ dix fois égale à celle de la lampe Carcel [1], et en même temps une coloration plus riche en rayons violets. Comme d'ailleurs je mettais en jeu un phénomène constant et se reproduisant toujours identique à lui-même, je pouvais légitimement y chercher l'unité absolue de lumière.

IV. — Définition et réalisation de l'unité absolue de lumière.

Définition. — *L'unité absolue de lumière est la radiation émise normalement par une surface de* 1^{cq} *de platine fondant.*

Réalisation pratique. — Pour réaliser exactement les conditions de la définition, il est nécessaire de prendre certaines précautions qui doivent être indiquées.

La première condition est d'avoir du platine parfaitement pur; car non seulement la présence de corps étrangers pourrait altérer la température de fusion, mais encore et surtout une trace de métal oxydable amènerait à la surface du bain la formation d'un voile qui compromettrait les mesures. Heureusement, cette pureté indispensable n'est pas très difficile à obtenir et se conserve aisément, les opérations répétées, auxquelles on soumettra une même masse de platine, ne pouvant guère y introduire

(1) Ce nombre ne doit être considéré que comme une indication, les mesures précédentes n'ayant pas été faites en vue de le déterminer.

que des corps dont l'opération même de la fonte débarrasse à peu près complètement le métal à chaque fusion. Dans toutes les expériences rapportées plus loin, j'ai eu à ma disposition du platine irréprochable, que m'avait obligeamment fourni M. Matthey, et dont M. Debray avait bien voulu contrôler lui-même la purification.

La chaux étant encore aujourd'hui le seul corps dans lequel on puisse pratiquement fondre le platine, j'ai employé exclusivement l'appareil de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. Avec du platine pur, la surface du bain se présente toujours parfaitement nette et brillante [1].

Afin de limiter la surface éclairante, je fais usage d'un diaphragme, constitué par une sorte de boîte en platine, à l'intérieur de laquelle passe de l'eau froide, et percé d'une ouverture rectangulaire de dimension déterminée. Il suffit de modifier cette ouverture pour obtenir tel multiple ou sous-multiple de l'unité que l'on désire [2].

Le diaphragme est noirci en entier et particulièrement sur sa face inférieure, de manière à éviter toute réflexion de lumière vers le platine.

Pour le même objet, le creuset est rempli à pleins bords, et la paroi antérieure du couvercle vient affleurer la surface du métal, laissant juste sur les coins une étroite ouverture destinée au passage des gaz.

Il est indispensable enfin, par un système d'écrans convenablement appropriés, de supprimer tous rayons autres que ceux qui sortent par l'ouverture du diaphragme.

Le métal étant bien fondu (ce qui n'offre aucune diffi-

---

(1) Si, par accident, quelque poussière ou fragment de chaux vient la souiller, on l'ôte aisément avec un morceau de terre réfractaire ou de platine, qui, se ramollissant au voisinage du bain, permet de saisir et d'enlever le corps étranger.

(2) M. Clément, qui m'a assisté avec beaucoup de zèle dans toutes ces expériences, m'a construit très habilement plusieurs diaphragmes en platine pur, soudés à la soudure autogène.

culté), on recule le couvercle, de façon à découvrir à peu près la moitié du bain. On place le diaphragme au-dessus, à faible distance (le courant d'eau froide empêche tout échauffement appréciable de la boîte métallique) [1].

La mesure photométrique devant être prise à l'instant de la solidification, l'opération se fait comme il suit : on supprime les gaz et on laisse le métal liquide se refroidir librement ; l'intensité lumineuse diminue d'abord rapidement, puis de moins en moins vite, devient ensuite stationnaire, pour reprendre enfin, quelques instants plus tard et après un *éclair*, une marche de nouveau décroissante ; de sorte que le moment de la mesure se trouve ainsi bien déterminé. Si l'on tient à se donner plus de temps pour les observations, au lieu d'arrêter complètement les gaz, on en modérera l'arrivée, de façon à prolonger autant que l'on désirera la solidification, une flamme très courte suffisant à maintenir le platine au point voulu sans altérer sensiblement la lumière émise. Mais le premier procédé a paru le plus facile à tous ceux qui ont répété mes expériences; car, après deux ou trois épreuves, l'opérateur, sans voir le platine, a parfaitement conscience de l'instant exact où il doit arrêter la mesure photométrique.

V. — Étalonnage de la lampe Carcel normale.

La lampe Carcel, type Dumas et Regnault, ayant été recommandée par la Conférence comme étalon secondaire usuel, j'ai dû chercher en premier lieu à établir la valeur de cette lampe relativement à mon étalon prototype.

Le seul procédé exact pour comparer une lumière quel-

---

[1] Depuis, j'ai simplifié la manœuvre en rendant le four mobile entre le couvercle et le diaphragme installés à quelque distance l'un de l'autre : le four étant d'abord placé sous le couvercle, on fond le platine comme d'habitude, puis on amène le bain sous le diaphragme, on fait la mesure, on retire le four, et ainsi de suite.

conque à une autre lumière prise pour étalon consiste à les décomposer toutes les deux au moyen d'un prisme et à mesurer l'intensité de chacune des couleurs du spectre de la lumière proposée relativement à l'intensité de la même couleur dans le spectre de la lumière étalon. On a ainsi une série de nombres définissant les intensités respectives des diverses radiations simples de la source considérée. Dans le cas seulement où tous ces nombres seront égaux, l'intensité lumineuse pourra se représenter par un nombre unique, la source étant alors de même espèce que l'étalon.

La lumière de la lampe Carcel n'a pas la même composition spectrale que la lumière émise par le platine à son point de solidification. Toutefois la divergence est assez faible pour qu'au photomètre Foucault il n'y ait pas de différence de teinte sensible entre les deux moitiés de l'écran respectivement éclairées par les deux lumières : il est donc possible de déterminer la grandeur pratique de la lampe Carcel en fonction de l'étalon.

L'étalonnage de la lampe Carcel a été fait d'après deux méthodes différentes :

1° Par comparaison avec la radiation directe émanant du platine sous l'angle de 45°;

2° Par comparaison avec la radiation émise normalement par le platine et réfléchie horizontalement sur un miroir à 45°.

1° *Comparaison de la lampe Carcel avec la lumière émise par le platine sous l'angle de* 45°. — J'ai employé le photomètre Rumford construit par MM. Sautter et Lemonnier pour le service des phares. Sur l'une des moitiés de l'écran translucide tombe la lumière de la lampe-unité placée sur un chariot que l'opérateur peut, au moyen d'une vis sans fin, avancer ou reculer, de façon à égaliser l'éclairement de la lampe avec celui de l'étalon. La deuxième moitié de l'écran reçoit sous l'angle de 45° la lumière émanant du platine sous ce même angle. Dans la *fig.* 5, F est

le four, OH le chalumeau oxyhydrique, et D le diaphragme recevant par A le courant d'eau qui sort par A'.

La lampe qui a servi dans ces expériences, et que nous

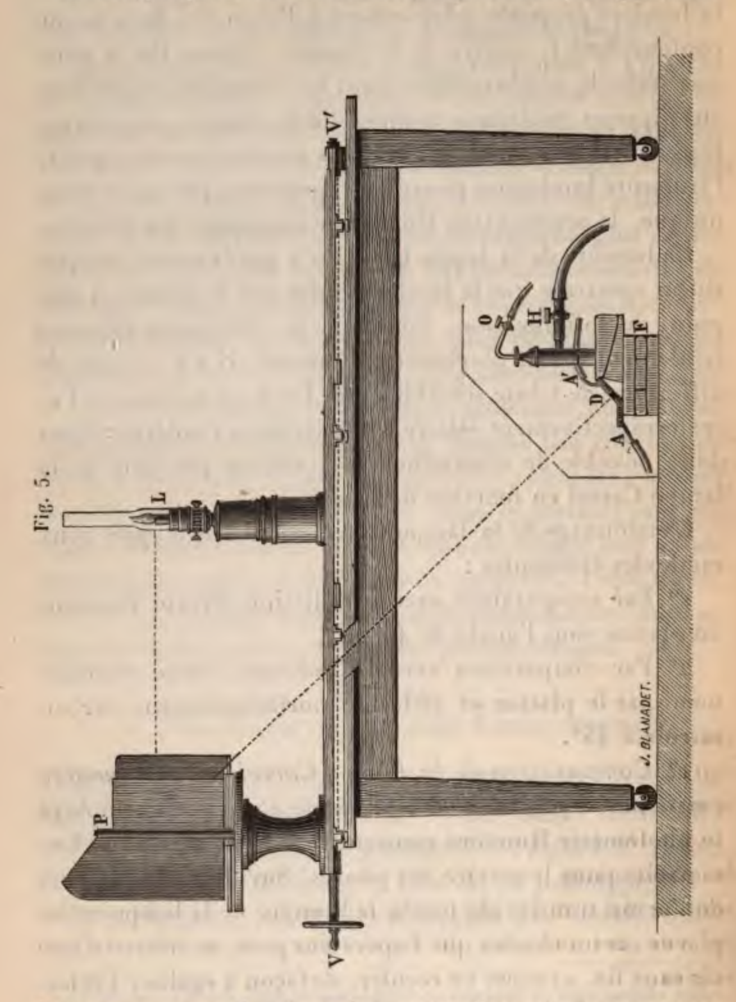


Fig. 5.

désignerons par L, donnait, en brûlant 42gr d'huile à l'heure. une lumière égale aux 0,791 de la lampe Carcel normale C.

Nous appellerons

S la surface utile du platine;
D la distance de cette surface au photomètre;
d la distance de la lampe au photomètre;
p le poids d'huile brûlée par la lampe en une heure.

Par ce premier procédé on a trouvé, comme moyenne de deux expériences successives :

$$S = 3^{cq},$$
$$D = 1792^{mm},$$
$$d = 752^{mm},$$
$$p = 42^{gr}.$$
$$L = 0,791\,C.$$

De ces nombres, en tenant compte de l'obliquité de la lumière fournie par le platine, on tire pour la valeur de la lampe Carcel normale C

$$C = \frac{1}{2,118}.$$

2° *Comparaison de la lampe Carcel avec la lumière émise normalement par le platine et réfléchie sur un miroir à 45°.* — J'ai effectué par ce procédé deux groupes d'expériences.

A. Dans le premier groupe, on a encore employé le photomètre de MM. Sautter et Lemonnier en disposant le bain sur le support à miroir joint à cet appareil, en vue des mesures de foyers électriques sous divers angles.

On a opéré avec deux diaphragmes, dont les ouvertures respectives étaient 3^{cq} et 6^{cq}.

La moyenne de deux séries de mesures dans le premier cas a donné

$$S = 3^{cq},$$
$$D = 2818^{mm},$$
$$d = 1088^{mm},$$
$$p = 41^{gr},0,$$
$$\frac{1}{r} = 1,204,$$
$$L = 0,791\,C;$$

r étant le pouvoir réflecteur du miroir.

De là on déduit

$$C = \frac{1}{2,079}.$$

Dans le deuxième cas, deux séries ont donné

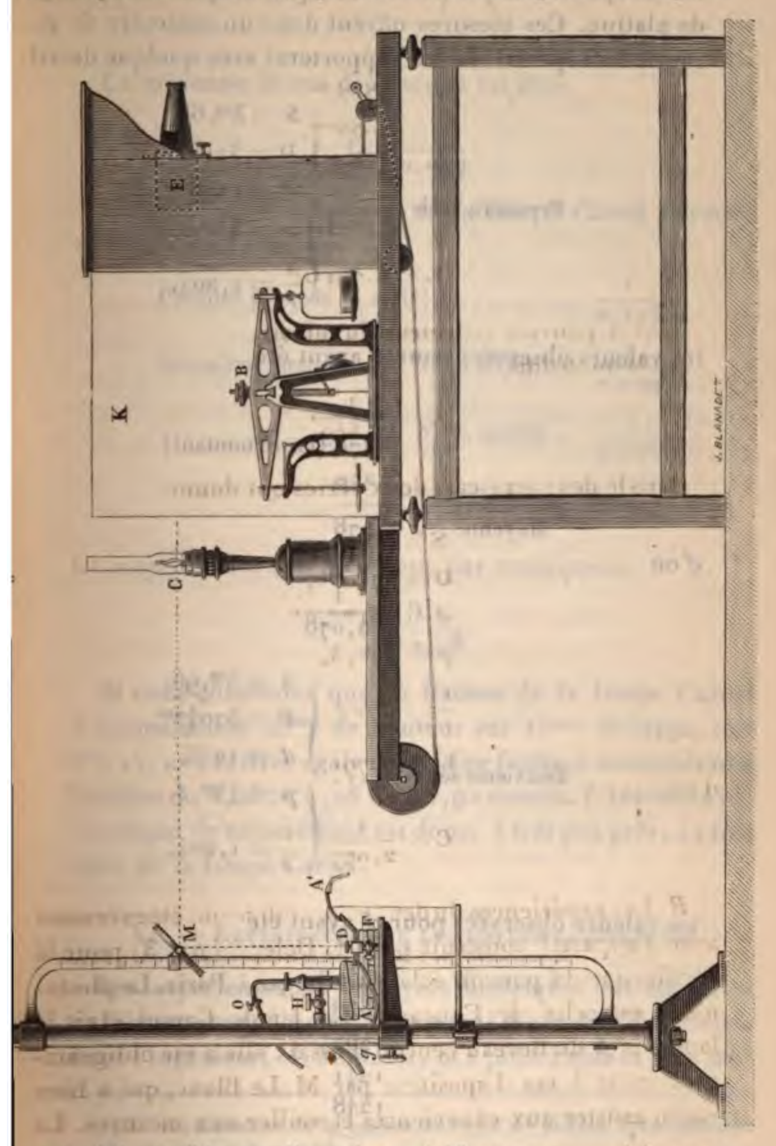
$$S = 6^{cq},$$
$$D = 2740^{mm},$$
$$d = 761^{mm},$$
$$p = 42^{gr},3,$$
$$\frac{1}{r} = 1,204,$$
$$L = 0,791\,C;$$

d'où

$$C = \frac{1}{2,077}.$$

B. Les expériences du deuxième groupe ont été exécutées avec l'appareil construit par M. Deleuil (*fig.* 3) pour la vérification du pouvoir éclairant du gaz à Paris. Le photomètre est celui de Foucault. La lampe Carcel était la lampe n° 1 du Bureau central d'essai : elle a été obligeamment mise à ma disposition par M. Le Blanc, qui a bien voulu assister aux expériences et veiller aux mesures. La

manipulation de la lampe et les lectures photométriques



ont été confiées à l'un des vérificateurs municipaux,

M. Coupaye. J'ai pu ainsi m'occuper uniquement du
de platine. Ces mesures offrent donc un caractère d
rantie tout spécial. Je les rapporterai avec quelque d

Première série...... $\left\{ \begin{array}{l} S = 3^{cq},68, \\ D = 3218^{mm}, \\ d = 1278^{mm}, \\ p = 43^{gr},0, \\ \frac{1}{r} = 1,204, \end{array} \right.$

les valeurs observées pour d ayant été

1277
1278 (en remontant)
1279

Moyenne... 1278

d'où

$$C = \frac{1}{2,078}.$$

Deuxième série...... $\left\{ \begin{array}{l} S = 3^{cq},96, \\ D = 3204^{mm}, \\ d = 1246, \\ p = 43^{gr},4, \\ \frac{1}{r} = 1,204, \end{array} \right.$

les valeurs observées pour d ayant été

1252
1238
1252
1241
1248

Moyenne..... 1246

d'où

$$C = \frac{1}{2{,}077} \text{ [1]}.$$

La moyenne de ces deux séries est donc

$$C = \frac{1}{2{,}077}.$$

En résumé, l'étalonnage de la lampe Carcel normale nous a donné :

Premier procédé (1 série)...........		$\frac{1}{2{,}118}$
Deuxième procédé : 1° *A*. (2 séries)...		$\frac{1}{2{,}079}$
»	*B*. (2 séries)...	$\frac{1}{2{,}077}$
»	2° (2 séries).....	$\frac{1}{2{,}077}$

La moyenne des sept séries est, par conséquent,

$$C = \frac{1}{2{,}08}.$$

Si nous admettons que la flamme de la lampe Carcel a normalement 35^{mm} de hauteur sur 15^{mm} de large, soit $5^{cq},25$, une surface égale de platine fondant émettrait une lumière de $5{,}25 \times 2{,}08$ ou $10{,}92$ carcels. L'intensité intrinsèque de notre étalon est donc, à très peu près, 11 fois celle de la lampe Carcel.

VI. — Expériences sur les foyers électriques.

Les expériences sur les foyers électriques ont été faites au laboratoire de l'Association pour l'étude de l'électricité, dont l'ingénieur, M. Monnier, m'a prêté l'aide la plus em-

---

[1] Le rayonnement de la surface de $3^{cq},96$ de platine, après réflexion sur le miroir, est donc $6{,}832\,C$.

pressée, en dirigeant les mesures électriques et en vérifiant fréquemment les observations photométriques.

J'ai opéré successivement sur des lampes à arc, des bougies et des lampes à incandescence.

En ce qui concerne les deux premières sortes de foyers, je ne rapporterai aucun résultat numérique, les expériences ayant eu pour but, non de déterminer l'intensité de ces foyers, mais d'étudier la valeur pratique du nouvel étalon : à ce point de vue, elles ont été complètement satisfaisantes, soit que l'on opère sur la lumière totale ou sur une radiation simple. Dans l'un et l'autre cas, il n'y a aucune difficulté à répéter les mesures autant de fois que l'on veut et à intervalles régulièrement espacés. On peut donc aisément établir l'intensité moyenne de la source considérée (1).

J'entrerai, au contraire, dans quelques détails sur les expériences avec les lampes à incandescence, dont la constance et la couleur rendent la comparaison avec mon étalon très facile et très sûre.

Pour effectuer cette comparaison, on s'est servi d'un photomètre Bunsen, que l'on pouvait déplacer entre les deux sources, séparées l'une de l'autre par une distance horizontale de 4^{m}. Les rayons émis verticalement par le platine étant rabattus horizontalement au moyen d'un miroir à 45°, la distance effective totale était de $4^{m},50$ environ. Elle a été déterminée chaque fois exactement : nous la désignerons par Δ; nous appellerons toujours D la distance du platine au photomètre.

La lampe à incandescence (système Swan) était alimentée par une batterie de trente accumulateurs de Kabath.

---

(1) Ainsi, en quatre minutes, nous avons pu prendre sur une bougie Jablochkoff quatre mesures de totalité, qui ont donné pour l'intensité lumineuse horizontale, de face, 14,137 (soit 29,4 carcels), l'intensité du courant produisant la lumière était $7^{amp},8$ et la différence de potentiel aux deux bornes de la bougie $43^{volts},6$.

Une boîte de résistance intercalée dans le circuit permettait de faire varier le régime. Toutes les minutes, un observateur notait l'intensité i du courant et la chute de potentiel e entre les bornes de la lampe. Il suffisait donc de relever l'instant de chaque mesure photométrique pour connaître le régime correspondant de la lampe et, par suite, son pouvoir éclairant E en carcels. Des expériences spéciales effectuées au commencement et à la fin de chaque séance ayant établi ce pouvoir éclairant pour différentes valeurs de ie, une interpolation par expotentielle (¹) donnait les valeurs de E correspondant aux valeurs intermédiaires de ie indépendamment de toute variation de la carcel.

Dans une première séance, trois observateurs différents ont fait chacun six mesures. Des dix-huit déterminations ainsi obtenues, on peut déduire autant de valeurs de l'expression $\frac{ED^2}{(\Delta - D)^2}$, représentant l'intensité, en carcels, de la lumière que réfléchit le miroir placé au-dessus du platine. Relativement aux observateurs, ces valeurs se partagent en trois groupes, dont les moyennes respectives sont :

C.............	7,018
M................	7,016
V................	7,035
Moyenne....	7,023

Relativement au régime de la lampe, elles se divisent encore en trois groupes :

i.	e.	ie.	E.	D.	$\frac{D^2}{(\Delta - D)^2}$.	$\frac{ED^2}{(\Delta - D)^2}$.	
0,88	48,2	42,4	1,64	3060	4,275	7,011	(7 exp.)
»	48,4	42,6	1,71	3040	4,108	7,023	(8 »)
»	48,5	42,7	1,75	3033	4,067	7,066	(3 »)
				Moyenne.....		7,023	

(¹) Pour faire cette interpolation on posait $E = k(ie)^n$, k étant un coefficient constant et n un exposant dont on déterminait chaque fois la valeur exacte d'après les expériences mêmes.

Dans une deuxième séance, on fit varier beaucoup plus le régime de la lampe ; le Tableau suivant résume les observations.

$i.$	$e.$	$ie.$	E.	D.	$\frac{D^2}{(\Delta - D)^2}$	$\frac{ED^2}{(\Delta - D)^2}$	
0,86	47,7	41	1,35	3140	5,177	6,989	(3 exp.)
»	47,9	41,2	1,37	3130	5,071	6,947	(2 »)
»	48	41,3	1,38	3130	5,071	6,998	(2 »)
0,89	49,3	43,9	1,70	3030	4,135	7,029	(3 »)
0,90	49,5	44,6	1,80	2995	3,857	6,943	(2 »)
				Moyenne.......		6,986	

Les mesures photométriques s'accordent bien avec les mesures électriques.

La moyenne générale des valeurs de $\frac{ED^2}{(\Delta - D)^2}$ résultant de ces expériences est 7,008. La lampe Carcel, qui a servi aux mesures de E, valant seulement 0,968 de la lampe Carcel normale C, l'intensité de la lumière émise par le platine à travers l'ouverture de 3^cq,96 serait ainsi, après réflexion sur le miroir, 6,804 C : il en résulterait

$$C = \frac{1}{2,069},$$

valeur remarquablement concordante avec celle que nous avons obtenue directement.

En résumé, le platine fondu à son point de solidification remplit toutes les conditions que l'on doit exiger d'un étalon absolu de lumière : il met en jeu un phénomène physique parfaitement défini et constant; il présente le même éclat en tous les points de sa surface; et par la qualité comme par l'intensité de sa radiation, il constitue un terme de comparaison pratique avec les étalons usuels, soit que l'on se contente d'une évaluation de l'intensité totale, soit que l'on procède rigoureusement à la mesure de

la quantité de lumière correspondant à chacune des régions du spectre.

Prenant en considération l'ensemble de ces faits, partant d'ailleurs de ce principe qu'une lumière simple est seule susceptible de mesure exacte, indépendante des conditions de l'expérience, et que par conséquent on ne peut définir scientifiquement l'intensité que pour une lumière monochromatique, la Conférence internationale des unités électriques a pris la résolution suivante :

L'unité de chaque lumière simple est la quantité de lumière de même espèce émise en direction normale par 1^{cq} *de surface de platine fondu, à la température de solidification.*

L'unité pratique de lumière blanche est la quantité de lumière émise normalement par la même source.

CONDENSATION DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LES SURFACES DE VERRE UNIES (1);

PAR M. R. BUNSEN.

Traduction par M. CHARLES BAYE (2).

L'acide carbonique qui se dépose sur le verre y forme, comme on le sait, une couche si mince qu'on ne peut la mesurer exactement, à moins que le verre servant à l'expérience n'ait une surface très étendue.

Or les fils de verre excessivement ténus avec lesquels on

---

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, nouvelle série, t. XX; 1883.

(2) Le traducteur a conservé partout les notations allemandes; il a pensé que c'était entre les physiciens un moyen de s'entendre en faisant allusion aux mêmes expériences, plus facilement que s'il avait remplacé les initiales des mots allemands par les initiales des mots français. Cependant le 𝔖 majuscule gothique a été remplacé par γ.

fait de la toile offrent précisément, sous un volume très restreint, de grandes surfaces mesurables. C'est de fils de ce genre que je me suis servi pour les expériences que je vais rapporter. Ces fils, provenant d'une fabrique de Vienne, étaient tellement fins, que, sous un poids de 150^{gr}, ils représentaient une longueur de 62 milles géographiques et une surface de 23^{mq}, leur volume n'étant que de $0^{mc},100$. Le verre dont ils étaient tirés avait la composition suivante :

Silice	70,65
Soude	16,01
Potasse	2,07
Chaux	8,96
Magnésie	0,27
Alumine	1,86
Sesquioxyde de fer	0,68

J'ai déterminé la densité de ces fils, car cette densité entre, à titre de constante, dans le calcul de leur surface. Voici ma manière d'opérer : je pesais dans un creuset de platine quelques grammes de ces fils, je remplissais le creuset avec de l'eau bouillie, je continuais de la faire bouillir jusqu'à ce que toute trace de bulles d'air eût disparu ; je laissais refroidir le creuset, je le suspendais à un fil avec son contenu et je le pesais sous de l'eau bouillie à température constante ; je déterminais ensuite, de la même manière, la perte de poids que le creuset de platine sans fils de verre subissait, quand je le pesais dans de l'eau à la même température constante. Trois essais, faits à une température variant entre 13°,7 C. et 14° C., ont donné les densités

	2,5063
	2,5059
	2,5057
Moyenne	2,50563

Les fils, examinés au microscope, présentaient une sur-

face parfaitement unie et brillante. Leurs sections perpendiculaires à l'axe étaient des cercles, d'un diamètre compris entre $0^{mm},00589$ et $0^{mm},00295$; la différence des diamètres n'était sensible qu'entre des points très éloignés.

Pour calculer la surface latérale de n de ces fils, il faut commencer par calculer le diamètre moyen. Si l'on désigne par $d_1, d_2, \ldots, d_n$ les diamètres mesurés en parties micrométriques du microscope et par a la valeur d'une partie micrométrique en millimètres, le diamètre moyen d, exprimé en millimètres, est

$$(1) \qquad d = \frac{a}{n}(d_1 + d_2 + \ldots + d_n).$$

J'avais à mesurer micrométriquement des milliers de diamètres. J'exécutais cette opération avec une exactitude excellente, et en un laps de temps relativement court, de la manière suivante : une plaque de verre à miroir, sur laquelle était gravé un réseau de coordonnées, pouvait glisser doucement sur une autre plaque de verre à miroir, mastiquée au porte-objet du microscope Chevalier. J'étalais à la surface de cette dernière quelques centaines de fils de verre, de telle sorte qu'ils fussent autant que possible isolés et parallèles, et je déplaçais la plaque gravée, de manière à les amener tour à tour dans le champ de vision. En tournant l'oculaire contenant le micromètre, je plaçais parallèlement aux divisions du micromètre chacun des fils à mesurer; ensuite, je frappais doucement, avec une petite baguette, la plaque de verre marquée au porte-objet et j'amenais ainsi l'un des bords du fil à coïncider. J'ai déterminé ainsi les diamètres de 1000 fils de verre, provenant de neuf faisceaux différents.

Le Tableau suivant donne les moyennes des diamètres, pris dizaine par dizaine.

TABLEAU I.

6,31	5,04	5,82	5,13	4,76	4.86	4,71	5,59	5,03	4,50
6,10	5,70	5,35	6,82	5,79	5,05	5,11	5,38	4,90	5,35
6,36	5,87	6,00	5,42	5,20	4,80	3,34	6,43	5,09	4,91
5.93	5,74	5,50	5,04	5,33	5,06	4,62	5,69	4,32	4,58
5,39	5,58	6.22	6,49	5,12	5,41	4,81	6,25	4,58	5,06
5,95	5,76	5,67	5,83	5,20	6,02	5,09	5,90	4,44	6,36
6.30	5,93	5,69	6.17	5,21	5,44	4,72	6,01	5,35	5,01
6,43	5.99	5,19	5,32	5,49	5,95	4,70	5,94	4,58	4,97
6,15	5,75	5,13	5,04	5,99	5,43	5,53	4,52	4,55	5,06
5,66	5,17	4,86	5,83	6,10	4,89	3,92	5,18	5,26	5,27

Pour la valeur de a, j'ai trouvé $0^{mm},002945$. On trouve la valeur de d, conformément à l'équation (1), en se servant des nombres fournis par le Tableau I,

$$d = 0^{mm},015905.$$

Pour voir si cette valeur trouvée pour $n = 1000$ pouvait déjà être considérée comme constante, j'ai mesuré 1000 fils, provenant de quinze autres faisceaux. Le Tableau suivant présente, comme le précédent, les moyennes de ces diamètres, considérés dix par dix.

TABLEAU II.

5,00	5,84	5,71	6,96	5,67	5,95	5,67	5,31	6,37	4,97
4,74	5,29	5,52	5,82	5,67	5,04	5,31	6,03	5,75	5,65
5,03	6,02	5,51	6,68	5,15	5,68	5,52	4,60	5,03	5,55
5,14	5,97	5,62	5,88	5,68	5,15	5,60	4,97	5,43	5,29
4,82	6,14	5,49	5,96	6,27	5,27	5,45	4,90	6,28	4,92
4,17	6.11	5,78	5,86	6,75	5,17	5,41	4,93	4,88	5,19
5,09	7,12	5,44	5,43	6,25	5,32	5,40	5,07	4,99	5,15
4,89	5,58	5,80	5,49	5,87	4,87	4,99	5,53	5,91	4,78
4,80	6,45	5,59	5,27	5,69	4,97	4,48	5,14	5,40	5,09
4,83	6,47	5,23	5,47	5,14	5,83	5,15	4,93	5,42	5,98

En se servant des nombres de ce Tableau, j'ai trouvé pour d la valeur

$$d = 0^{mm},016136,$$

différant très peu de celle trouvée au moyen des nombres du Tableau I.

La moyenne de ces deux valeurs est

$$d = 0^{mm},0160217.$$

On peut la considérer comme très approchée de la valeur véritable.

Pour n fils de diamètre d et de longueur h, la somme des surfaces latérales est

$$M = nh\pi d.$$

Cette formule donne, pour 1000 fils de 1000^{mm} de longueur, une surface latérale moyenne de

$$9^{mq},050335.$$

Quand il s'agit de la surface de centaines de mille de ces fils, comme dans les expériences suivantes, je prends pour argument, non plus leur surface, car il faut renoncer à les compter, mais leur poids. A cet effet, j'ai dressé le Tableau suivant. On trouvera dans les colonnes d la série des diamètres mesurés, qui m'ont fourni les valeurs moyennes des tableaux I et II, et dans la colonne n le nombre de fils présentant chacun de ces diamètres.

TABLEAU III.

d.	*n.*	*d.*	*n*	*d.*	*n.*	*d.*	*n.*
1,2.....	2	4,1.....	16	5,9.....	46	7,7....	3
2,0.....	9	4,2.....	23	6,0.....	245	7,8....	10
2,2.....	2	4,3.....	27	6,1.....	15	7,9....	6
2,3.....	1	4,4.....	15	6,2.....	23	8,0....	39
2,5.....	2	4,5.....	45	6,3.....	24	8,2....	3
2,6.....	1	4,6.....	20	6,4.....	13	8,3....	2
2,7.....	1	4,7.....	41	6,5.....	23	8,5....	2
2,8.....	3	4,8.....	79	6,6.....	7	8,7....	1
3,0.....	40	4,9.....	77	6,7.....	31	8,8....	2
3,2.....	4	5,0.....	342	6,8.....	24	9,0....	8
3,3.....	4	5,1.....	238	6,9.....	13	9,2....	1
3,4.....	2	5,2.....	38	7,0.....	144	9,4....	1
3,5.....	6	5,3.....	42	7,1.....	1	9,8....	1
3,6.....	7	5,4.....	28	7,2.....	6	9,9....	2
3,7.....	6	5,5.....	47	7,3.....	8	10,0....	2
3,8.....	7	5,6.....	21	7,4.....	3	10,8....	1
3,9.....	8	5,7.....	50	7,5.....	6	11,0....	2
4,0.....	147	5,8.....	63	7,6.....	4	12,0....	4

Soient

G le poids de tous les fils groupés dans le Tableau III;
h la longueur de chacun de ces fils (elle est égale pour tous);
Q la somme de leurs sections;
d_i le diamètre des fils d'un groupe, mesuré en unités micrométriques;
n_i le nombre des fils dans ce groupe;
s la densité des fils.

$$G = sh\frac{1}{4}\pi a^2 \sum_i n_i d^2_i \tag{2}$$

et

$$Q = \frac{1}{4}\pi a^2 \sum_i n_i d_i^2. \tag{3}$$

Dans ces deux formules, le signe de sommation se rapporte aux groupes, pris un à un. Les observations ont donné

$$s = 2{,}5056,$$
$$a = 0{,}002945,$$
$$\Sigma_i n_i d_i^2 = 62415{,}4.$$

On a admis que $h = 1000^{mm}$.

Par conséquent, il résulte de l'équation (2) que les 1000 fils longs chacun de 1^{m}, qui figurent dans le Tableau III, pèsent $1^{gr}{,}0653$, et que la somme des deux surfaces terminales des 2000 fils n'est que de $0^{mq}{,}0000008503 2$. De tout ce qui précède, on tire la conclusion générale que voici :

1^{gr} de verre filé donne $1877{,}4$ fils de 1^{m} de longueur. Ces fils ont pris ensemble :

Une surface enveloppante de $0^{mq}{,}09450$;

Une section de $0^{mq}{,}0000007982$;

Un volume de $0^{cmc}{,}39911$.

Voici ce que j'ai fait pour contrôler ces valeurs, calculées d'après le diamètre des fils. Dans une provision de

500gr environ de verre filé, j'ai pris cinq faisceaux en différentes places; je les ai raccourcis de telle sorte qu'ils eussent 2m de long, je les ai pesés, j'ai étalé les fils sur le réseau de coordonnées du porte-objet du microscope, et je les ai comptés. Il y en avait 2483, de 2m de long et ils pesaient 2gr,6529. La comparaison du poids d'un certain nombre de fils, déduit de ce comptage et du poids du même nombre de fils, déduit des diamètres, montre quel degré d'exactitude on a pu atteindre par ce procédé.

Le poids de 1877,4 fils de 1000mm de long, calculé d'après le comptage direct, est de 1gr,0025; d'après le diamètre, il est de 1gr.

Dans les recherches faites, jusqu'à présent, sur la condensation des gaz à la surface du verre, comme en général dans les recherches faites avec d'autres corps solides, on est généralement parti de l'hypothèse que cette condensation devient stationnaire au bout de quelques heures ou de quelques jours. Si cette hypothèse est erronée, la valeur de toutes les conclusions qu'on a tirées des recherches de ce genre est remise en question. Il m'a donc paru qu'il fallait, avant tout, déterminer plus exactement qu'on ne l'a fait jusqu'à présent la relation qu'il y a entre la condensation des gaz et le temps. Je me suis servi, pour cela, d'un appareil composé d'un large tube gradué en millimètres sur toute sa longueur, lequel est fermé à l'émeri, en haut, par le robinet et se transforme en un tube plus large, servant à recevoir les fils de verre.

A la partie supérieure de ce récipient se trouve un bouchon, usé à l'émeri, communiquant avec l'air extérieur par un autre robinet de verre. Pendant les trois années qu'ont duré les observations, les bouchons graissés avec de la graisse de cire très épaisse n'ont pas eu la moindre fuite. J'avais exactement calibré le tube et déterminé l'erreur provenant du ménisque de mercure; la capacité du récipient vide avait été mesurée avec du mercure, depuis le premier

robinet fermé jusqu'au second robinet fermé; les cavités intérieures des robinets avaient été mesurées de la même manière. Dans les expériences, la cavité a été diminuée du volume des fils de verre qui y étaient renfermés. Si l'on appelle s_g la densité de ces filaments contenus dans le récipient A et p leur poids, l'espace V_a laissé libre par les fils de verre est

$$V_a = V - \frac{p}{s_g}.$$

La cuve à mercure était pourvue d'une dépression dans laquelle le tube gradué pouvait s'enfoncer de toute sa longueur, ce qui permettait de faire varier la pression pendant les expériences. Voici la manière de remplir l'appareil et d'opérer les observations :

Le gaz destiné à l'expérience arrive, complètement sec, de l'extrémité du tube gradué, munie d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou; il traverse l'appareil et sort au-dessus du second robinet. Aussitôt qu'il est complètement pur, on obture le bouchon de caoutchouc percé, on ferme les robinets et l'on place l'instrument dans une cuve à mercure disposée pour les lectures de niveau, de telle sorte que le niveau inférieur du mercure dans le tube soit un peu plus élevé que le niveau du mercure dans la cuve. On obtient facilement ce résultat en retirant du tube, sous le mercure, en même temps que le bouchon, une épaisse et courte baguette de verre, qui, reliée à ce bouchon par un fil, refoule la masse de gaz nécessaire. Le premier robinet restant fermé, on fait communiquer le récipient, par le second robinet, avec le vide d'une pompe à mercure; on pompe de manière à pousser le vide aussi loin que possible; on détermine la pression et la température du résidu gazeux, et l'on ferme le second robinet.

Le poids total du gaz qui se trouve alors dans l'appareil se compose de trois éléments distincts : 1° le poids de la partie qui se trouve dans l'espace clos; 2° celui de la

partie contenue dans le canal du robinet; 3° enfin celui de la partie renfermée dans le tube gradué, fermé.

Soient (en centimètres cubes, en millimètres et en degrés centigrades) :

V_a, dans le récipient, la partie non occupée par les fils de verre;
V_m l'espace occupé par le gaz dans le tube gradué;
V_h le volume du canal du robinet;
P_a et t_a la pression et la température du résidu de gaz en V_a;
P_m et t_m la pression et la température du gaz en V_m;
P_h et t_h la pression et la température du gaz en V_m;
s la densité du gaz (air atmosphérique $= 1$);
α son coefficient de dilatation.

Le poids total, γ, exprimé en grammes, du gaz renfermé dans l'appareil est

$$\gamma = \frac{s}{0,76 \times 773}\left(\frac{P_a V_a}{1+\alpha t_a} + \frac{P_m V_m}{1+\alpha t_m} + \frac{P_h V_h}{1+\alpha t_h}\right).$$

Au moment où on tourne le robinet, le gaz qui a ce poids γ arrive au contact des fils de verre qui se trouvent dans le récipient, et la condensation commence. Au bout du laps de temps T (compté depuis le moment où l'on a ouvert le robinet), on détermine la pression P et la température t du gaz qui se trouve dans l'instrument, et on lit le volume de gaz V'_m. Ces trois observations donnent le poids g ou le volume v du gaz condensé sur la surface du verre, à la fin du laps de temps T. C'est ce que montrent les considérations suivantes. Le poids du gaz de l'appareil se compose de quatre parties : le poids du gaz du récipient, le poids du gaz du tube gradué, le poids du gaz resté dans le canal, du robinet, et le poids g du gaz condensé sur les fils de verre jusqu'au moment T. On a donc

$$\gamma = \frac{s}{0,76 \times 773} + \left(\frac{PV_a}{1+\alpha t} + \frac{PV'_m}{1+\alpha t} + \frac{PV_h}{1+\alpha t}\right) + g,$$

et, par conséquent,

$$g = \frac{s}{0,76 \times 773}\left(\frac{P_a V_a}{1+\alpha t_a} + \frac{P_m V_m}{1+\alpha t_m} + \frac{P_h V_h}{1+\alpha t_h}\right)$$
$$- \frac{P}{1+\alpha t}(V_a + V_h + V'_m).$$

En multipliant cette équation par $\frac{773}{s}$, on obtient en centimètres cubes le volume v du gaz ramené à 0°C. et à $0^m,76$ de pression barométrique, qui s'est condensé sur les fils de verre depuis le moment de l'ouverture du robinet jusqu'à la fin du laps de temps T. On peut écrire

(5) $$\frac{1}{0,76}\left(\frac{P_a V_a}{1+\alpha t_a} + \frac{P_m V_m}{1+\alpha t_m} + \frac{P_h V_h}{1+\alpha t_h}\right) = A,$$

car cette valeur reste la même dans toutes les observations d'une seule et même série d'essais. Par suite,

$$v = A - \frac{P}{0,76(1+\alpha t)}(V_a + V_h + V'_m).$$

Tous les nombres trouvés dans mes observations (nombres que je reproduis plus loin) ont été soumis au calcul d'après cette simple formule. Les valeurs numériques pour le calcul de la constante A étaient :

$V = 169,974$ à 15°C.
$V_a = 112^{cc},397$,
$V_h = 0^{cc},0478$,
$V_m = 86^{cc},252$,
$S_g = 2,5056$,
$P_a = 0^m,00099$,
$P_h = 0^m,7488$,
$P_m = 0^m,7435$,
$p = 144,265$,
$t_a = 15°C.$,
$t_h = 15°C$,
$t_m = 15°C.$

De ces valeurs, il résulte :

$$A = 80172,$$

$$v = 80,172 - \frac{P}{0,76(1+0,00366t)}(112,445 + V'_m).$$

La surface des fils de verre de 1^m de long renfermés dans l'instrument était

$$0,09450p = 13^{mq},623.$$

L'instrument se trouvait dans une chambre à gaz qui ne servait pas à d'autres expériences et où l'on n'entrait que pour faire les lectures; la température de cette chambre ne variait que de quelques dixièmes de degré pendant toute la journée.

Les observations de l'instrument rempli d'acide carbonique furent commencées le 20 avril 1880. Dès le 8 août de cette même année, la condensation était si avancée que les 600^{mm} de la division du tube gradué paraissaient ne plus devoir suffire à d'autres lectures. Pour pouvoir continuer, il m'a fallu ajouter de l'acide carbonique. On peut le faire sans troubler la série des observations commencées; il faut, pour cela, opérer comme il suit :

Aussitôt après avoir déterminé le volume de gaz v_1, condensé sur les fils, on ferme le premier robinet (*fig.* 1). La pression P_a et la température t_a, connues par la détermination de v_1, règnent alors dans le vase clos. On fait entrer directement dans le tube gradué débouchant sous le mercure le volume de gaz sec nécessaire; on laisse l'équilibre de pression et de température s'établir entre le gaz ajouté et le gaz qui se trouvait déjà dans le tube; puis on note le nouveau volume d'acide carbonique qui se trouve dans le tube gradué, ainsi que sa pression P_m et sa température t_m. Voici les valeurs numériques fournies par toutes les observations que je viens d'indiquer, et la nouvelle constante A_1 calculée, conformément à l'équa-

tion (5), au moyen de ces diverses grandeurs observées :

$$V_a = 112^{cc},397,$$
$$V_h = 0^{cc},0478,$$
$$V_m = 83^{cc},265,$$
$$v_1 = 33,009,$$
$$t_a = 18^\circ,2\,C.,$$
$$t_h = 18^\circ,2\,C.,$$
$$t_m = 17^\circ,3\,C.,$$
$$P = 0,3091,$$
$$P_h = 0,3091,$$
$$P_m = 0.7278,$$
$$A_1 = 117,863.$$

Les observations faites depuis le 8 août 1880 ont été calculées avec cette constante, conformément à l'équation

$$v_2 = 117,863 - \frac{P}{0,76\,(1 + 0,00366\,t)}\,(112,445\,V'_m).$$

v_2 est, en centimètres cubes, le volume de l'acide carbonique ramené à 0°C. et à la pression barométrique de $0^m,76$, et condensé depuis le moment où l'on a fermé le premier robinet pour remplir le tube d'acide carbonique. Si l'on ajoute à la constante 117,863 l'acide carbonique, $v_1 = 33,009$, déjà condensé au moment où l'on a fermé le robinet, l'équation donnera, cette fois, le volume v, condensé depuis le commencement de la série d'essais.

J'ai rassemblé dans le Tableau IV les résultats obtenus avec l'acide carbonique sec. Les premiers nombres sont les moyennes d'observations effectuées d'heure en heure, puis de jour en jour; les nombres qui suivent résultent directement d'observations effectuées à de plus longs intervalles. Les volumes de gaz condensés sur les fils sont des centimètres cubes, la température de ce gaz étant ramenée à 0°C. et la pression barométrique à $0^m,76$. Les températures sont indiquées en degrés centigrades. J'ai pris pour

unité de pression mercurielle 5^{mm}, et pour unité de temps trois jours (72 heures).

La colonne I du Tableau contient les temps, la colonne II les volumes totaux de gaz condensé, la colonne III les températures, et la colonne IV les pressions qui régnaient aux temps consignés à la colonne I.

TABLEAU IV.

I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
0,000	0,000	—	—	103,9	42,07	5,7	105,50
0,331	3,351	14,3	85,96	114,7	42,44	9,1	105,90
1,053	6,654	13,5	83,28	127,8	43,33	13,2	106,60
2,464	10,247	13,5	80,00	139,4	45,16	20,7	107,28
4,173	12.407	10,3	78,28	149,0	48,32	21,7	105,58
5,689	13,977	12,3	77,21	162,9	52,53	18,1	101,50
7,342	15,552	13,6	76,30	172,0	54,02	14,5	100,14
9,162	17,488	15,8	75,30	180,7	54,66	9,1	98,36
11,14	19,268	16,8	74,14	192,5	55,42	10,2	98,36
13,36	21,268	16,8	72,64	204,6	56,20	5,5	97,02
15,22	22,095	15,2	71,08	215,4	56,68	4,6	96,80
17,07	23,247	16,6	70,54	225,7	56,84	10,0	97,14
19,87	24,823	19,2	69,56	235,1	57,37	9,9	96,22
23,29	26,815	19,8	68,10	245,7	58,10	14,4	96,98
26,65	28,56	19,8	66,30	256,5	59,63	17,8	96,94
29,81	30,08	23,00	65,70	269,3	61,85	19,5	85,46
32,42	31,46	20,8	64,10	281,1	64,25	18,6	93,62
35,54	32,65	18,4	70,42	292,0	65,96	14,9	91,64
39,03	33,96	18,7	113,92	302,6	66,92	12,3	90,32
42,64	35,47	21,1	113,44	314,5	67,58	6,5	88,20
46,31	36,85	20,4	112,70	322,9	67,83	7,8	88,64
51,41	38,45	15,7	110,64	332,3	68,25	4,7	87,74
56,63	39,36	13,5	109,34	340,5	68,64	5,1	87,44
59,21	39,51	11,3	109,00	348,8	69,01	7,6	88,36
60,88	39,98	11,2	143,42	356,8	69,34	14,0	99,92
62,85	40,17	9,6	142,88	363,4	69,87	18,9	89,96
65,94	40,53	8,5	143,30	469,1	70,26	22,3	89,96
72,06	40,77	9,9	142,40	371,1	70,99	21,8	89,42
74,29	41,10	8,7	143,36	373,1	71,44	20,2	89,72
76,63	41,34	8,4	143,36	375,4	71,96	18,7	88,46
78,70	41,21	9,1	107,10	377,7	72,26	22,6	88,88
83,16	41,37	7,5	106,22	379,7	72,84	25,0	88,62
87,57	41,66	2,6	105,20	381,7	73,52	23,3	104,96
91,68	41,77	—0,8	103,94	382,7	73,85	21.6	104,36
96,49	41,83	5,9	105,12	383,4	73,99	18,3	104,04

Les nombres du Tableau peuvent être représentés graphiquement par des courbes donnant les températures, la

totalité du gaz condensé, et les pressions rapportées aux temps d'observation indiqués par l'axe des abscisses et à l'axe des coordonnées correspondant aux unités de temps du Tableau IV.

Ces courbes montrent ce qui suit :

1° La condensation du gaz ne devient pas stationnaire au bout de quelques heures, de quelques jours, pas même au bout de plusieurs années.

2° Pendant les trois années qu'a duré l'expérience, l'acide carbonique condensé à la surface du verre ne s'en est jamais détaché sensiblement, quoiqu'il y ait eu des variations instantanées et des variations progressives de température et de pression;

3° Quand la pression mercurielle a varié subitement de $0^m,3521$ à $0^m,5696$, de $0^m,5450$ à $0^m,7171$, de $0^m,7168$ à $0^m,5355$, de $0^m,4431$ à $0^m,5248$, il ne s'est pas produit de changement appréciable dans la marche continue de la condensation du gaz;

4° Entre + 23° C. et — 0,8 C., la condensation du gaz s'accélère quand la température s'élève et se ralentit quand la température s'abaisse.

5° La surface du verre, comprenant $1^{mq},628$ (y compris la surface extérieure de l'instrument d'observation, $0^{mq},005$, avait absorbé:

	Acide carbonique à 0° et à 760mm.
	cc
La première année............	42,91
La deuxième année...........	57,94
La troisième année............	69,98

par conséquent :

	Acide carbonique à 0° et à 760mm.
	cc
La première année............	42,91
La deuxième année........ ..	15,03
La troisième année...........	11,04

Il s'est donc condensé, en trois ans, sur 1^{mq} de surface de verre :

Acide carbonique à 0° et à 760^{mm}..... $5^{cc},135$

On voit que ces résultats d'observations pendant ces trois ans sont en complet désaccord avec les conclusions des expériences faites jusqu'alors sur le même sujet. Cette contradiction s'explique facilement par les conditions dans lesquelles ont été faites les observations antérieures. On supposait qu'il se produisait, au bout de quelques heures ou de quelques jours, un maximum de condensation, hypothèse que, pour commencer, il aurait fallu contrôler au moyen d'observations longtemps prolongées, et qui est erronée, on le voit, pour ce qui concerne le verre et l'acide carbonique. Ce faux point de départ étant choisi, les accumulations de gaz rapportées aux variations de pression devaient naturellement se présenter comme des fonctions de la pression, tandis que, en réalité, elles étaient totalement ou partiellement des fonctions du temps.

D'autre part, ces expériences, dans lesquelles on ne tenait pas un compte exact des laps de temps entre les diverses observations, ne permettaient pas d'apprécier exactement dans quelle mesure la condensation du gaz dépend de la température ou de la grandeur des surfaces de verre condensatrices.

Les phénomènes que présente la condensation de l'acide carbonique sur les surfaces de verre unies fait supposer que, dans ces expériences, il n'y a peut-être pas adhésion, mais que le verre est attaqué chimiquement. Si cette supposition était exacte, le verre serait impropre aux expériences de condensation de l'acide carbonique; mais on ne s'arrêtera pas à cette hypothèse si l'on considère ce qui suit : l'anhydride carbonique est un acide tellement faible que, aux températures dont il s'agit ici, il est incapable de chasser et de remplacer l'eau contenue dans l'hydroxyde

de potassium, exempt d'eau de cristallisation, tandis que, au contraire, l'acide silicique a une telle affinité pour les bases contenues dans le verre, que, non seulement au rouge il chasse complètement l'acide carbonique du carbonate de chaux et du carbonate de soude, mais que, même, il chasse complètement l'acide carbonique des solutions aqueuses de ces sels, portées à l'ébullition aux températures ordinaires.

L'affinité chimique de l'anhydre carbonique pour les bases anhydres du verre dépasserait-elle celle de l'acide silicique pour les mêmes bases en l'absence de l'eau? Cela est d'autant moins admissible que l'action de masse de l'acide silicique s'opposerait aussi à cette décomposition.

Dans le verre employé, il y avait près de cinq fois autant d'acide silicique que dans les silicates neutres. Il ne reste donc qu'une hypothèse : l'acide carbonique reste tel quel à la surface du verre et n'entre pas en combinaison chimique.

De même que l'atmosphère d'une masse solide ou liquide en gravitation doit avoir une densité décroissante, de même les accumulations de gaz qui se forment, par suite d'attractions capillaires, à la surface de corps solides ou liquides doivent avoir une densité décroissante, et comme, d'après les recherches de Quincke, ces attractions partant de la surface sont observables jusqu'à $0^{cc},000005$, les $5^{cc},135$ d'acide carbonique à 0°, sous la pression de $0^{m},76$, qui se sont condensés en trois ans sur 10000^{cc} de surface de verre devaient se trouver dans un espace de $0^{cc},05$. Ainsi, de $5^{cc},135$, l'acide carbonique s'est condensé à $0^{cc},05$ *au moins*. Or cette condensation correspond à une pression de $102^{atm},7$. Mais l'acide carbonique, à la température de 29° (celle de l'observation), se liquéfie déjà sous une pression de $57^{atm},5$.

Il est donc certain que la surface du verre est recouverte

d'une couche d'acide carbonique liquide. La densité de l'acide carbonique liquide à 19° C. est 1,137. Par suite, si tout le gaz dont le volume était de $5^{cc},135$ avait été à l'état liquide, l'épaisseur de cette couche liquide, sous la pression de 1^{atm}, n'aurait été que de $0^{mm},00000880$. Néanmoins, on comprend facilement que, en réalité, cette couche ne peut jamais dépasser la hauteur où la pression capillaire, décroissant avec l'éloignement, est devenue égale à la tension de vapeur de l'acide carbonique liquide, et que, au-dessus de cette hauteur, il doit y avoir encore une atmosphère d'acide carbonique, de densité décroissante. Ces considérations expliquent, il est vrai, la condensation du gaz, qui a été observée; mais elles n'expliquent pas que cette condensation ait persisté pendant des années entières. La théorie, d'accord avec l'expérience, exige au contraire que l'équilibre se produise instantanément dans les masses gazeuses sur lesquelles agissent les forces de pression.

On ne peut expliquer la longue durée de l'état de condensation sans supposer que la masse du verre ne soit pas complètement impénétrable aux gaz et que les parcelles de l'acide carbonique liquide, en pénétrant dans les interstices moléculaires du verre, aient à vaincre une résistance qui, comme le montre l'observation des progrès de la condensation, augmente dans une certaine mesure, laquelle croît elle-même avec le temps. Ce n'est que par des observations prolongées encore plus longtemps que l'on pourra décider s'il y a un moment où la pénétration de l'acide carbonique liquide dans la masse du verre peut être considérée comme assez petite pour être négligée. Si l'on peut atteindre ce point, voici ce qui devra se passer lorsqu'on y sera arrivé. L'épaisseur de la couche d'acide carbonique liquide ne diminuera plus constamment par pénétration de cette couche dans l'intérieur des masses de verre lorsque

augmentera la hauteur de l'atmosphère d'acide carbonique pesant sur elle. Loin de là : au fur et à mesure que, au cours de la condensation, la couche d'acide carbonique augmentera de hauteur, l'atmosphère d'acide carbonique pesant sur cette couche diminuera de hauteur, et, par suite, la pression exercée par cette atmosphère sur la surface du liquide diminuera constamment, jusqu'à ce que la pression à la surface du liquide soit devenue égale à la pression exercée par la vapeur d'acide carbonique à la température ambiante. Au moment où ce point sera atteint, toutes les circonstances restant, du reste, les mêmes, il ne se produira plus de condensation ni d'évaporation à la surface de la couche d'acide carbonique liquide, mais il y aura condensation et évaporation aussitôt que la pression et la température varieront.

Lorsque la température s'élèvera, il se dégagera du gaz de la couche d'acide carbonique liquide, et, aussitôt qu'il se sera produit un nouvel état stationnaire, cette couche se sera diminuée d'une hauteur, que l'on pourra calculer après avoir mesuré le volume de gaz séparé de la couche liquide. Il paraît donc, sinon très vraisemblable, du moins possible, que l'on arrive à déterminer, pour une série de températures, une série de différences de hauteur des divers niveaux d'acide carbonique, devenus stationnaires, et que la tension de vapeur correspondant à la température fournisse la mesure des forces de pression capillaires, qui s'exercent entre ces différences de hauteur.

Cependant, pour savoir jusqu'à quel point cette conclusion est exacte et jusqu'à quel point on pourrait approfondir par cette voie les actions capillaires s'exerçant à des distances relativement considérables, il faudrait savoir si les phénomènes qui accompagnent les attractions *chimiques* jouent un rôle dans les phénomènes qui accompagnent le jeu des forces capillaires, car, s'il en était ainsi,

on ne serait pas autorisé à admettre, à la surface de la couche d'acide carbonique liquide qui recouvre le verre, la même force de tension que celle trouvée pour l'acide carbonique non soumis à de semblables attractions moléculaires. De même, on n'aurait pas le droit d'appliquer à une solution saline aqueuse les tensions de vapeur de l'eau pure.

Je mentionnerai encore ici que l'air atmosphérique se comporte comme l'acide carbonique, en présence des surfaces de verre unies, mais que, pour le charbon et les corps analogues criblés d'interstices moléculaires, l'accumulation des gaz arrive, au bout d'un laps de temps relativement court, à un état stationnaire.

SUR LA TEMPÉRATURE DE LA GRÊLE;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans une discussion qui eut lieu à l'Académie, je fus amené à demander si l'on possédait quelques renseignements sur la température de la grêle prise immédiatement après sa chute; j'ajoutais que j'avais eu l'occasion de la mesurer pendant un orage survenu en 1875, à Unieux, département de la Loire.

En moins de vingt minutes les plantes herbacées furent détruites, les jeunes arbres dépouillés de leurs feuilles; dans le jardin une table de tôle fut promptement recouverte de plusieurs kilogrammes de grêlons, qui marquaient au thermomètre $-10°,3$. L'air sous un hangar était à $+26°$.

Quelques jours après la discussion que je rappelle,

M. Cailletet m'informa que, dans sa propriété, il était tombé des grêlons d'un volume remarquable. Sur l'un d'eux, pesant 9^{gr}, on trouva par la méthode des mélanges la température de -9°.

En 1877, au Liebfrauenberg, dans les Vosges, la grêle couvrit le sol sur une épaisseur de $0^{m},06$ à $0^{m},08$; le thermomètre y indiquait sur un point -2°, sur un autre -4°. L'air était à $+27^{o}$.

Dans les Andes, il grêle fréquemment, parfois pendant un temps calme, mais plus généralement dans une atmosphère fortement agitée. J'en citerai un exemple observé dans une des localités les plus élevées du globe sous l'équateur, là où le mercure du baromètre se tient à $0^{m},38$.

C'était par une belle journée; nous nous trouvions au-dessus des nuages accumulés et comme adhérant à la montagne. Pour descendre de cette station nous entrâmes nécessairement par la partie supérieure du brouillard. Bientôt il y eut une grêle très menue qui grossissait à mesure que nous nous abaissions : à ce point, que les grêlons acquirent la dimension d'une balle de fusil; mais ils tombaient dans toutes les directions avec si peu de force que nous les sentions à peine.

A l'altitude de 4300^{m}, la masse de vapeur devint si épaisse que j'eus bien de la peine à lire la division du baromètre. La grêle redoubla alors de force et de vitesse, et nous éprouvâmes au visage et aux mains une douleur qui persista tant que nous restâmes dans les nuages : quand nous en sortîmes, nous étions à l'altitude 3900^{m}.

Entre les tropiques, la grêle tombe souvent sur les montagnes, très rarement dans les stations inférieures. En août 1830, il grêla dans la ville de Mexico à l'altitude de 2900^{m}, et en telle abondance que, dans les rues, les chevaux en avaient jusqu'à mi-jambe.

Humboldt, déjà, avait trouvé dans les Cordillères des

points où il grêle fréquemment. La description qu'il a publiée à ce sujet est d'un haut intérêt :

Pour descendre de Loxa dans la chaude vallée des Amazones, en suivant la direction sud-sud-est, il faut franchir les Paramos de Chulucanas, de Guamani et de Yamoca. Ces déserts de montagnes de la chaîne méridionale des Andes portent le nom de Puna, mot emprunté à la langue quechhna. Ces Paramos dépassent la hauteur de 3000^m ; ces régions sont orageuses, voilées souvent des jours entiers par des nuages épais ou ravagées par d'effroyables averses de grêle, dans lesquelles les grains, diversement conformés et le plus souvent aplatis par la rotation, sont entremêlés de lames minces nommées par les Indiens *papa-cara*, qui blessent le visage et les mains.

Le thermomètre placé au milieu de ces grêlons baissait à 5° ou 7° au-dessous de zéro ; la tension électrique de l'atmosphère, mesurée par l'électromètre de Volta, passait en quelques minutes du positif au négatif. Humboldt dit qu'au-dessous de 5° la neige tombe en gros flocons clairsemés.

L'absence des arbres, l'aspect d'arbustes myrtacés à petites feuilles, l'abondance et le développement des fleurs, l'éternelle fraîcheur qu'entretient dans tous les organes l'humidité de l'atmosphère donnent une physionomie singulière à la végétation des Paramos. Aucune zone alpine, dans les régions tempérées ou glaciales, ne peut être comparée avec celle des Paramos dans la partie tropicale de la chaîne des Andes.

Le grésil, assure-t-on, serait l'origine de la grêle ; ses grains sont presque sphériques, de 0^m,002 ou 0^m,003 de diamètre. Les grêlons atteignent quelquefois une grosseur surprenante ; on en cite d'un poids de 500^{gr} et plus, mais on en a souvent exagéré la dimension. Les relations sur ce point sont incomplètes ; aussi accueillis-je avec empressement l'extrait du registre de la paroisse protestante de

Preusdorf que me remit le pasteur Rolle; je crois devoir le reproduire ici :

Aujourd'hui, ce 2 juillet 1832, jour de la fête de la Visitation de la Vierge, je soussigné pasteur, après avoir célébré, comme de coutume, le jour de prière et de pénitence, à cause de l'orage mêlé de grêle, ai rassemblé après le service trois des plus anciens bourgeois de la paroisse, afin d'avoir des renseignements plus précis sur ledit orage.

Je transcris ici ce qu'on m'a communiqué, parce qu'il n'y a plus que peu de personnes se rappelant ce jour.

En conséquence, Jacques Pcheckel, Georges Jacob et Frédéric Jacobs, âgés de 75 à 78 ans, ont déclaré que l'orage a eu lieu le samedi 2 juillet 1768, l'après-midi entre 2^h et 3^h. L'orage est venu du côté de Morsbronn pendant une journée très chaude. On a vu d'abord un petit nuage blanc jaunâtre, suivi de nuages noirs et épais. Les grêlons avaient pour la plupart la grosseur d'œufs de poule, d'autres avaient la grosseur d'une noix; le vent était fort : des lièvres, des oies furent tués.

L'orage dura une demi-heure. Comme il n'avait ravagé que Morsbronn et quelques communes voisines, il n'y eut pas de disette dans la contrée.

La grêle est rare dans les régions chaudes, c'est-à-dire peu élevées dans la zone torride : c'est en quelque sorte un événement. J'en ai reçu près de Carthagène et dans la ville de Cartago.

Sous l'équateur tous les météores aqueux se manifestent, et je crois intéressant de faire connaître le nombre de leurs apparitions et leur nature telles qu'on les a enregistrées pendant une année dans la métairie d'Antisana, sous les lignes équinoxiales, à une hauteur au-dessus de l'Océan peu différente de celle du mont Blanc, la température constante étant de $+5^{\circ}$.

L'habitation de l'Antisana a une altitude de..	4072^m
Le pic neigeux de la montagne..........	5878^m

En 375 jours on a noté :

	Jours.
Des brouillards	130
De la pluie	122
De la neige	36
De la grêle	12
Du tonnerre	17
Ciel nuageux	24
Ciel découvert	34

SUR LA SOLUBILITÉ DE L'IODURE MERCURIQUE DANS L'EAU ET DANS L'ALCOOL;

PAR M. EDME BOURGOIN.

La solution aqueuse d'iodure mercurique a été préconisée récemment comme un antiseptique puissant, bien que la plupart des auteurs nous enseignent que ce sel est insoluble dans l'eau.

Cette solubilité existe, mais elle est très faible. Pour la mettre en évidence, il suffit d'agiter pendant quelques instants de l'iodure mercurique avec de l'eau distillée, de filtrer, d'aciduler avec de l'acide chlorhydrique et de sursaturer par un courant d'hydrogène sulfuré : le liquide, limpide et transparent, jaunit légèrement, prend rapidement une teinte brune et laisse finalement déposer, avec le temps, un léger précipité de sulfure de mercure.

Ce précipité est si faible, même lorsqu'on opère sur un litre de liquide, qu'on ne peut le recueillir à la manière ordinaire. Pour l'apprécier exactement, on prend deux petites rondelles de papier à filtrer, rigoureusement de même poids, lavées à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique; n'abandonnant par conséquent rien aux

dissolvants. On en fait un double filtre sans plis sur lequel on recueille le sulfure de mercure. La filtration est rapide et le liquide filtré ne laisse rien à l'évaporation. On dessèche les filtres à 100°, on les sépare et on les pèse : la différence de poids représente le poids du sulfure contenu sur l'un d'eux.

Ceci posé, voici les résultats obtenus :

I. — Eau distillée.

J'ai agité un grand excès de biiodure avec de l'eau distillée, à la température de 25° environ.

Après trois ou quatre jours d'agitation, le tout a été placé dans une enceinte, à une température constante de 17°,5. Le liquide, fréquemment agité, n'a été filtré qu'au bout de quatre jours. Il est alors parfaitement incolore, sans saveur appréciable. On l'acidule avec de l'acide chlorhydrique et on le sursature par un courant d'acide sulfhydrique lavé. Le précipité est recueilli au bout de quarante-huit heures, comme il a été dit ci-dessus.

I.	Eau saturée à 17°,5.........	1000^{cc}
	Acide chlorhydrique	q. s.
	Sulfure de mercure..........	0,025

d'où l'on déduit :

Iodure mercurique par litre.....	0,0403

Ainsi 1^{lit} d'eau, à la température de 17°, 5, dissout 4 centigrammes d'iodure mercurique.

II.	Eau saturée à 22°..............	1000^{cc}
	Acide chlorhydrique...........	q. s.
	Sulfure de mercure............	0,0274
	Iodure mercurique.............	0,0536

II. — Alcool.

On vient de voir que la solubilité de l'iodure mercurique dans l'eau est très faible. On peut l'augmenter par une addition d'alcool, le sel étant beaucoup plus soluble dans ce dernier véhicule.

Solution saturée à 18°, contenant 10 pour 100 d'alcool à 90°	1000 cc
Acide chlorhydrique	q. s.
Sulfure de mercure	0,044
Iodure mercurique	0,086

Alcool à 80°. — L'alcool à 80° dissout relativement une grande quantité d'iodure. Étendue de cinq à six fois son volume d'eau, cette solution précipite *en jaune,* mais le mélange redevient limpide et incolore par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique. A l'évaporation, elle abandonne de l'iodure mercurique rouge, cristallisé.

Solution alcoolique saturée à 18°	100 cc
Eau et acide chlorhydrique	q. s.
Sulfure de mercure	0,146
Iodure mercurique dissous	0,2857
Solubilité dans 1^{lit} d'alcool à 80°	2,857

Alcool absolu. — Comme les véhicules précédents, l'alcool absolu fournit un soluté incolore et transparent. Il précipite par l'eau *en blanc*, ce qui donne naissance à une émulsion très stable. Abandonnée à elle-même, cette émulsion jaunit de plus en plus, puis laisse déposer des cristaux rouges d'iodure mercurique. En ajoutant suffisamment d'eau, le mélange laiteux devient limpide à l'ébullition; on obtient immédiatement ce résultat avec de l'acide chlorhydrique, ajouté en quantité suffisante.

Alcool absolu, saturé à 18°	50^{cc}
Eau et acide chlorhydrique........	q. s.
Sulfure de mercure	0,303
Iodure dans 1^{lit} d'alcool absolu....	11,86

En résumé :

1° A la température ordinaire, 1^{lit} d'eau dissout environ 0,04 d'iodure mercurique;

2° La solubilité est doublée lorsqu'on additionne l'eau de 10 pour 100 d'alcool à 90°;

3° La quantité dissoute augmente avec la température;

4° Elle est d'autant plus grande dans l'alcool que celui-ci est plus concentré.

SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES DISSOLUTIONS SALINES TRÈS ÉTENDUES;

PAR M. E. BOUTY.

I. — HISTORIQUE.

La conductibilité électrique des sels dissous dans l'eau varie, avec la concentration, d'une manière extrêmement complexe et différente d'un sel à un autre. On ne possède à cet égard ni loi générale, ni formule empirique d'une application quelque peu étendue. On conçoit *a priori* que cette conductibilité dépend, à la fois, de la nature chimique du sel, des hydrates qu'il est susceptible de former et de leur stabilité; l'expérience établit aussi qu'elle n'est pas sans relations avec quelques-unes des propriétés physiques de la dissolution, en particulier avec son degré de viscosité. Mais la part de ces diverses circonstances n'a pu être faite jusqu'ici.

Il m'a paru qu'il y avait lieu de simplifier d'abord le problème, en ne considérant que des dissolutions de propriétés physiques identiques. J'ai donc pris des dissolutions tellement étendues, que leur densité et leur viscosité se confondent avec celles de l'eau pure; leur conductibilité est encore relativement énorme et se mesure aisément par une méthode électrométrique, dérivée de celle de M. Lippmann.

Avant d'exposer mes recherches à cet égard, il convient d'indiquer rapidement l'état où j'ai trouvé la question au début de mes expériences.

Les mesures relatives à la conductibilité des liquides ne peuvent être aisément effectuées par les méthodes qui servent à comparer les résistances solides. Les électrodes

conduisant le courant au sein du liquide se polarisent et introduisent ainsi dans le circuit des forces électromotrices inverses, variables avec l'intensité du courant et le temps depuis lequel il circule, d'après des lois inconnues. On diminue beaucoup cet inconvénient, en formant les électrodes de zinc amalgamé et les plongeant à demeure dans une solution concentrée de sulfate de zinc. Cette disposition, proposée par Paalzow ([1]), a été adoptée par la plupart des expérimentateurs; mais, à elle seule, elle est encore insuffisante.

On diminue beaucoup et, dans certains cas, on supprime la polarisation des électrodes, en faisant usage de courants alternatifs de très courte durée. Ces courants peuvent être fournis par une petite machine magnéto-électrique, formée par exemple d'un barreau aimanté que l'on fait tourner rapidement à l'intérieur d'un cadre multiplicateur. Cet appareil a été employé par M. F. Kohlrausch ([2]), qui le nomme *inducteur à sinus* (*sinusinductor*). Si l'on se sert du pont de Wheatstone pour la mesure des résistances, le galvanomètre placé sur le pont doit être remplacé par la bobine mobile d'un électrodynamomètre, dont la bobine fixe reçoit directement les courants alternatifs de l'inducteur. L'électrodynamomètre peut être avantageusement remplacé par un téléphone : ce dernier appareil manifeste, par un bruissement appréciable, un très léger défaut de réglage du pont. Ces dispositions sont, malheureusement, un peu compliquées, et l'on ne peut jamais être assuré que la polarisation des électrodes a été complètement écartée.

En 1875, M. Fuchs ([3]) proposait d'employer la méthode électrométrique à la mesure de la conductibilité des

([1]) PAALZOW, *Pogg. Ann.*, t. CXXXVI, p. 489; 1869.

([2]) F. KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann. Jubelband*, p. 290; 1874. — *Pogg. Ann.*, t. CLIV, p. 1; 1875. — *Wied. Ann.*, t. VI, p. 1; 1879; t. XI, p. 653; 1880.

([3]) FUCHS, *Pogg. Ann.*, t. CLVI, p. 161; 1875.

liquides et de la polarisation des électrodes; mais le défaut de sensibilité des électromètres qu'il employait ne lui permit d'exécuter qu'un petit nombre de mesures. L'année suivante, M. Lippmann ([1]) décrivait une méthode électrométrique, aussi commode que précise; elle est fondée sur l'emploi combiné des électrodes impolarisables de M. Paalzow et de l'électromètre capillaire. On enferme le liquide à étudier dans un tube cylindrique, terminé par deux électrodes de même section, mais de nature quelconque. Deux trous capillaires a et b, percés dans la paroi du cylindre, sont en communication chacun avec un tube extérieur terminé en entonnoir, rempli du même liquide et contenant une électrode de Paalzow au zinc amalgamé et au sulfate de zinc. La différence de potentiel, entre ces deux électrodes, est égale à celle qui existe entre les surfaces équipotentielles aboutissant aux trous capillaires; sa mesure est absolument indépendante du phénomène de la polarisation, puisque les électrodes, en communication avec l'électromètre, ne sont traversées par aucun courant. La méthode de M. Lippmann, modifiée suivant les circonstances, a été souvent appliquée au laboratoire de recherches de la Faculté des Sciences. En particulier, j'en ai fait un grand usage dans un travail *Sur la polarisation des électrodes et sur la conductibilité des liquides* ([2]).

Dans ce Mémoire, j'établissais qu'un électrolyte n'a qu'une seule manière de conduire le courant, quelles que soient les réactions particulières dont les électrodes sont le siège; qu'il y ait ou non dégagement de gaz; que le courant soit très intense, ou qu'il se réduise au faible courant de convection qui se produit, quand la force électromotrice intercalée dans le circuit est insuffisante pour produire l'électrolyse ordinaire et complète. Ce résultat a servi de

---

([1]) LIPPMANN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* t. LXXXIII, p. 192; 1876.

([2]) BOUTY, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 346; 1882.

point de départ à mes recherches actuelles sur la résistance des solutions salines étendues.

Ce dernier sujet a été traité, avec détails, par M. F. Kohlrausch (¹) dans un grand Mémoire sur la résistance des électrolytes, dont nous aurons fréquemment à signaler les résultats. D'expériences faites sur des liqueurs contenant de 5 à 30 ou 35 pour 100 de sel, M. F. Kohlrausch déduit des formules à deux termes

$$k = \varkappa p + \varkappa' p^2,$$

exprimant la conductibilité, à la température moyenne de 18°, en fonction du poids p de sel contenu dans l'unité de poids de la dissolution. Le coefficient $\varkappa$ du terme en p, ainsi obtenu par extrapolation, est considéré par M. Kohlrausch comme une constante caractéristique pour chaque électrolyte. La discussion des valeurs de $\varkappa$ occupe, dans le Mémoire, une place très large, et il est nécessaire de nous y arrêter.

Après avoir dressé le Tableau des valeurs de $\varkappa$ pour plus de cinquante substances, M. Kohlrausch remarque d'abord que les électrolytes, qui ont pour élément électropositif l'hydrogène (acide chlorhydrique, etc.), sont de beaucoup les meilleurs conducteurs; que les chlorures conduisent mieux que les bromures et ceux-ci mieux que les iodures, etc. Passant ensuite de ces remarques générales à des calculs plus précis, il cherche les valeurs des *conductibilités moléculaires* en multipliant les *conductibilités spécifiques* $\varkappa$ par les poids atomiques, et il reconnaît que la conductibilité atomique d'un sel de potasse est généralement la même que la conductibilité du sel correspondant d'ammoniaque; que le chlorure, le bromure, l'iodure et le cyanure d'une même base alcaline ont aussi une même conductibilité moléculaire, etc.

(¹) F. Kohlrausch, *Wied. Ann.*, t. VI, p. 1 à 51, et 145 à 210.

Pour étendre davantage encore ces rapprochements intéressants, M. Kohlrausch a recours à une interprétation théorique du phénomène du *transport des ions*, assez généralement adopté en Allemagne, et d'après laquelle les nombres de Hittorf, que nous discuterons ultérieurement ([1]), représenteraient la vitesse avec laquelle les éléments d'un sel se meuvent à travers le liquide pendant le phénomène de l'électrolyse. Considérant alors, avec M. G. Wiedemann ([2]), la résistance électrolytique comme un frottement, il admet que la grandeur de ce frottement est, pour chacun de ces ions, proportionnelle à la vitesse du déplacement, et il arrive ainsi à décomposer la conductibilité électrolytique brute, telle qu'elle est fournie par l'expérience, en deux parties correspondant chacune à l'un des ions. Il trouve enfin, pour la conductibilité caractéristique d'un même ion, des nombres sensiblement identiques, quel que soit le sel qui ait servi à la calculer. Il désigne cette conductibilité sous le nom de *mobilité* (*Beweglichkeit*) de l'élément ou de l'ion considéré. Le Tableau suivant donne le résultat de ce calcul; les nombres afférents aux ions électronégatifs sont affectés du signe —. Les notations sont les notations atomiques.

H.	$\frac{1}{2}H^2$.	OH.	I.	Br.	CAz.	Cl.	K.	
278	166	−141	−53	−53	−50	−49	48	
AzH^4.	AzO^3.	ClO^3.	$\frac{1}{2}K^2$.	$\frac{1}{2}SO^4$.	Ag.	$\frac{1}{2}(AzH^4)^2$.	$\frac{1}{2}CO^3$.	
47	−46	−40	40	−40	40	37	−36	
$\frac{1}{2}Ag^2$.	Na.	Fl.	$\frac{1}{2}$Ba.	$\frac{1}{2}$Cu.	$\frac{1}{2}$Sr.	$\frac{1}{2}$Ca.	$\frac{1}{2}$Mg.	
32	31	−30	29	29	28	26	23	
$C^2H^3O^2$.	$\frac{1}{2}Na^2$.	$\frac{1}{2}SO^4$[1].	Li.	$\frac{1}{2}$Zn.	$\frac{1}{2}$Mg[3].	$\frac{1}{2}$Zn[3].	$\frac{1}{2}$Cu[3].	$\frac{1}{2}Li^2$.
−23	22	−22	21	20	14	12	12	11

([1]) *Voir* § IV, p. 448.

([2]) G. Wiedemann, *Die Lehre der Elektricität*, t. II, p. 944 et suivantes.

([3]) Dans les sulfates de magnésie, de zinc et de cuivre.

Toute cette partie du Mémoire de M. Kolhrausch est extrêmement ingénieuse. Il faut cependant observer que les nombres qui servent de base à tout ce développement, à savoir les valeurs de $\varkappa$, n'ont été obtenues que par une extrapolation très étendue. Les conclusions que M. Kohlrausch en tire seraient légitimes, si les expériences avaient été faites avec des dilutions assez grandes pour que la conductibilité variât à peu près proportionnellement au poids du sel dissous; mais il est très loin d'en être ainsi. M. Kohlrausch n'a pas employé de dissolutions contenant moins de $\frac{1}{20}$ de leur poids de sel; or il résulte de mes expériences que, pour un grand nombre de corps, la proportionnalité n'est atteinte que pour des liqueurs qui en contiennent moins de $\frac{1}{4000}$. Aussi, bien que mes résultats présentent un accord général avec ceux de M. Kohlrausch dans les limites où il a lui-même opéré, me suis-je trouvé conduit, pour leur interprétation, à des conclusions absolument différentes de celles du savant professeur allemand.

Pour compléter cet historique, il convient de dire que M. Kohlrausch a mesuré, pour un grand nombre de sels, la variation de la conductibilité avec la température. Il a remarqué que, pour tous les chlorures, nitrates, sulfates métalliques, auxquels il faut joindre encore quelques autres sels, la conductibilité croît de $\frac{1}{45}$ environ [1] de sa valeur à 18° pour une élévation de 1°. Pour les alcalis minéraux, cette augmentation a une valeur même un peu plus faible que la précédente; pour les acides minéraux énergiques, elle est plus faible encore. Tous ces résultats sont d'accord avec ceux que j'ai moi-même obtenus.

Je vais exposer maintenant la disposition expérimentale que j'ai employée.

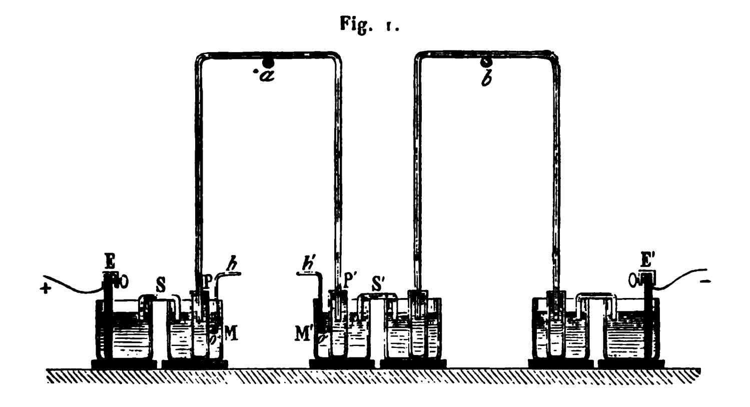
---

[1] $\frac{1}{43}$ à $\frac{1}{47}$.

II. — Méthode de mesure.

Pour comparer les conductibilités électriques de deux liquides A et B, je dispose un circuit fermé de la manière suivante : *a* et *b* sont deux siphons capillaires, de 1^m de longueur environ, soutenus par le milieu et plongeant par leurs extrémités dans des vases poreux P, P'. Ces vases sont eux-mêmes contenus dans des bocaux M, M', communiquant entre eux, comme l'indique la *fig.* 1, par des siphons

Fig. 1.



de verre S, S' gros et courts. Le courant de $1^{él}$ Daniell est amené par des électrodes de zinc amalgamé E, E' dans les bocaux extrêmes. Tous les bocaux, à l'exception des vases poreux, contiennent une même dissolution de sulfate de zinc : le liquide A remplit le siphon *a* et les vases poreux correspondants, le liquide B, le siphon *b* et ses vases poreux. Toutes les parties du circuit sont soigneusement isolées par des lames d'ébonite bien sèches.

Deux électrodes parasites placées en *o* et en *o'* appartiennent à un circuit secondaire, comprenant un électromètre de M. Lippmann et une force électromotrice que l'on fait varier à volonté, de manière à compenser la dif-

férence de potentiel des deux électrodes et à ramener l'électromètre au zéro.

Cela posé, soient e la différence de potentiel aux points o, o'; r la résistance interposée qui se réduit très sensiblement à celle de la colonne liquide contenue dans le siphon a; i l'intensité du courant dans le circuit principal; on a

$$(1) \qquad e = ir.$$

De même, si l'on mesure la différence de potentiel e aux deux extrémités du siphon b,

$$(2) \qquad e' = ir'.$$

On a donc

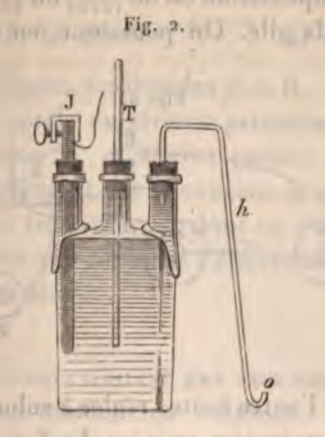
$$\frac{r'}{r} = \frac{e'}{e},$$

et il suffit de mesurer e' et e pour obtenir le rapport $\frac{r'}{r}$ des résistances d'une colonne filiforme du liquide A à celle d'une autre colonne filiforme du liquide B.

Électrodes parasites. — Il est particulièrement commode de disposer les électrodes parasites, comme le représente la *fig.* 2. Un flacon à trois tubulures, entièrement plein d'une solution concentrée de sulfate de zinc, reçoit, par l'une des tubulures, un cylindre de zinc amalgamé J fixé par un bouchon et qui constitue l'électrode proprement dite; par la deuxième tubulure passe un tube à dégagement ordinaire h_0; il est, comme le flacon, entièrement plein de sulfate de zinc. La troisième tubulure livre passage à une tige de verre T passant à frottement dans le bouchon, et qui est employée comme piston plongeur, pour faciliter le remplissage exact du tube. Le flacon, ainsi préparé, constitue une électrode volante qu'on pose sur une plaque d'ébonite, et qu'on déplace au cours des expériences sans précaution comme sans difficulté. L'extrémité o du tube plonge dans l'un des vases M et détermine le point du cir-

cuit principal où se fait la *prise de potentiel*. On vérifie qu'on peut déplacer arbitrairement ce point *o* dans le vase

Fig. 2.



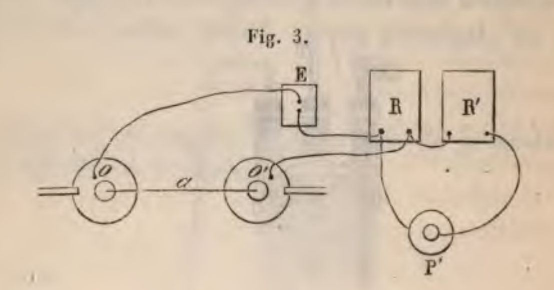
M, sans que le résultat d'une mesure soit altéré d'une quantité appréciable.

La disposition que je viens d'indiquer permet de donner à l'électrode parasite une grande surface, ce qui évite toute polarisation; elle assure, en outre, l'immobilité relative du zinc et du liquide qui le baigne, et, par suite, elle évite la production de forces électromotrices accidentelles qui troubleraient les mesures.

Circuit secondaire. — Le circuit secondaire (*fig*. 3) contient une pile P′ de 1^el Daniell, fermée sur deux boîtes de résistance R, R′ de 10000^ohms chacune; aux deux extrémités de la boîte R s'attachent des fils de dérivation en communication avec l'électromètre E et les électrodes parasites. Supposons d'abord toutes les clefs de la boîte R fermées, celles de la boîte R′ ouvertes. La résistance comprise entre les points de dérivation est nulle, et la force électromotrice opposée à celle des électrodes parasites *o*, *o*′ nulle aussi. Si l'on porte une clef, 200 par exemple, de la boîte R en R′, on n'a pas changé la résistance du circuit de

la pile P′, qui est toujours de 10000^{ohms} exactement, mais la dérivation comprenant maintenant 200^{ohms}, la force électromotrice de compensation est de $\frac{200}{10000}$ ou $\frac{1}{50}$ de la force électromotrice de la pile. On peut donc, en transportant des

Fig. 3.



clefs de l'une à l'autre boîte, régler à volonté la dérivation et amener l'électromètre au zéro. La force électromotrice introduite représentera un nombre de $\frac{1}{10000}$ de Daniell qu'on lira directement sur la boîte R : il suffira de faire la somme des nombres correspondant à chaque clef débouchée.

Marche d'une expérience. — Les électrodes parasites étant aux deux extrémités du siphon a, et le circuit primaire n'étant traversé par aucun courant, on compense d'abord la différence de potentiel très faible des deux électrodes; on établit le courant et l'on rétablit la compensation : par différence, on obtient la valeur de e. On interrompt le courant, on porte les électrodes parasites aux extrémités du siphon b et l'on mesure de même e'. On interrompt encore le courant, on ramène les électrodes aux bouts du siphon a, et l'on obtient une nouvelle valeur e_1 qui ne doit pas différer sensiblement de e. On prend pour valeur de $\frac{r}{r'}$ le rapport $\frac{e+e_1}{2e'}$.

Une nouvelle mesure est répétée dans les mêmes conditions, mais en remplissant les deux siphons et leurs vases

poreux du même liquide A. Le rapport $\frac{r_1}{r'_1}$ fourni par cette seconde mesure donne la constante du siphon *a* par rapport au siphon *b*. Le quotient $\frac{r}{r'} : \frac{r_1}{r'_1}$ est le rapport des résistances spécifiques des liquides A et B.

La résistance totale du circuit primaire dépasse habituellement 100000^{ohms} et atteint parfois plusieurs mégohms. L'échauffement par le courant de 1^{él} Daniell y est donc absolument insensible, ce dont on s'assure par l'immobilité complète que conserve l'électromètre dès que la compensation est établie.

III. — Conductibilité des sels neutres en dissolution étendue.

Quand on prend une dissolution d'un sel neutre déjà assez étendue et qu'on double la quantité d'eau qu'elle contient, la résistance spécifique est, en général, loin de doubler, comme on serait porté à le croire *a priori* : elle se multiplie par un coefficient λ plus petit que 2, mais qui croît progressivement avec la dilution et tend vers la limite 2, mais seulement pour des dilutions excessives. Voici, par exemple, des nombres fournis par le sulfate de zinc :

Concentration initiale.	Rapport λ.
$\frac{1}{10}$	1,684
$\frac{1}{20}$	1,712
$\frac{1}{40}$	1,721
$\frac{1}{80}$	1,739
$\frac{1}{160}$	1,752
$\frac{1}{320}$	1,805
$\frac{1}{640}$	1,845
$\frac{1}{1280}$	1,953

Le chlorure de potassium a donné dans une expérience :

Concentration initiale.	Rapport λ.
$\frac{1}{30}$	1,921
$\frac{1}{60}$	1,943
$\frac{1}{120}$	1,931
$\frac{1}{240}$	1,933
$\frac{1}{480}$	1,958
$\frac{1}{960}$	1,945

Les sels anhydres se comportent, en général, comme le chlorure de potassium, c'est-à-dire que le rapport λ est assez voisin de 2, même pour des concentrations médiocres. Les sels hydratés sont, au contraire, comparables au sulfate de zinc, et ce n'est que pour des dilutions très grandes que le rapport λ s'approche de la valeur 2.

Soit p le poids de sel contenu dans l'unité de poids d'une dissolution saline ; d'expériences analogues à celles que je viens de rapporter on est en droit de conclure qu'il y a, pour chaque sel, une valeur p_1 de p au-dessous de laquelle la conductibilité varie proportionnellement au poids de sel dissous. Il m'a paru intéressant de comparer entre elles les conductibilités des divers sels à un état de dilution assez avancé pour que cette proportionnalité puisse être considérée comme établie ; désignons par e l'équivalent du sel ; j'ai reconnu que l'on a

$$c = k\frac{p}{e}. \tag{1}$$

Le coefficient k est très sensiblement le même pour tous les sels neutres.

Faisons dans la formule (1) $p = e$, c'est-à-dire considérons des dissolutions qui contiennent, sous le même volume, un équivalent des différents sels, ou le même nombre de molécules : la conductibilité c est la même pour tous. *La conductibilité moléculaire de tous ces sels est la même.*

Pour les sels qui cristallisent anhydres, il est, en général, facile d'atteindre un degré de dilution tel que la loi se vérifie exactement ($\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{4000}$); mais, pour les sels hydratés, il faudrait aller bien au-dessous de ces limites, ce qui exigerait que l'on eût à sa disposition de l'eau distillée *rigoureusement pure;* les nombres que je publie prouvent seulement que leur conductibilité se rapproche de plus en plus d'obéir à la loi à mesure que la dilution augmente.

Les expériences ont été faites en comparant les résistances de dissolutions contenant $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{4000}$ de sel dissous aux résistances de chlorure de potassium de concentration identique. Les sels qui ont servi à faire les dissolutions sont, en général, des sels purs du commerce bien cristallisés. [1] Le sel a été pesé à l'état solide, pour préparer la dissolution la plus concentrée : celle-ci a ensuite servi à obtenir les suivantes, par addition d'une quantité convenable d'eau distillée. Tous les dosages sont exacts à moins de $\frac{1}{200}$ près.

L'eau distillée du commerce, avec laquelle ont été faites toutes les mesures, est un corps de composition et de résistance essentiellement variables. Cependant cette résistance est en général plus de 100 fois et parfois plus de 300 fois plus considérable que celle d'une dissolution de chlorure de potassium au $\frac{1}{4000}$. On a donc pu négliger la conductibilité propre de l'eau distillée. L'erreur qui en résulte est bien au-dessous de la limite des erreurs d'expérience pour les liqueurs au $\frac{1}{20}$, au $\frac{1}{200}$ et au $\frac{1}{1000}$; pour les liqueurs au $\frac{1}{4000}$ elle atteint au plus $\frac{1}{100}$.

Les Tableaux suivants permettront de se rendre compte du degré d'exactitude de la loi. Le rapport r des résistances varie avec la dilution et tend vers le rapport ρ des équivalents, rapidement pour les sels anhydres, plus lentement pour les sels hydratés et en particulier pour les sulfates.

---

[1] Ces sels ont été fournis par la maison Billault.

Sels anhydres.

Formule du sel.	Équivalent.	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
AzH^4Cl	53,5	0,743	0,730	0,724	»	0,718
KC^2Az	65	»	0,948	0,917	0,918	0,872
AzH^4O, SO^3	66	»	1,057	1,009	»	0,886
KO, CO^2	69	1,221	1,112	1,038	1,016	0,926
KCl	74,5	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
AzH^4O, CrO^3	76,2	»	1,193	1,145	»	1,023
AzH^4O, AzO^5	80	1,203	1,134	1,156	1,133	1,074
KO, C^2AzO	81	»	1,231	1,238	1,196	1,087
KO, SO^3	87	1,507	1,338	1,257	1,182	1,169
KO, CrO^3	98	1,473	1,375	1,312	»	1,304
KO, AzO^5	101	1,555	1,431	1,371	»	1,356
$KOSeO^3$	110,75	»	1,658	1,557	1,572	1,487
KBr	119	1,472	1,536	1,531	»	1,597
KO, ClO^5	122,5	»	1,717	1,649	»	1,649
KO, ClO^7	138,5	»	1,898	1,867	»	1,859
AgO, SO^3	156	»	»	2,131	1,981	2,094
KO, Mn^2O^7	158	»	2,180	2,269	2,271	2,121
ZnI	160	»	2,055	2,333	2,160	2,148
PbO, AzO^5	165,5	3,721	2,834	2,530	2,212	2,221
KI	166	2,132	2,202	2,108	»	2,233
AgO, AzO^5	170	2,865	2,480	2,480	2,149	2,281
TlO, SO^3	260	»	4,044	3,611	3,238	3,382

Sels hydratés ou formant avec l'eau des combinaisons définies.

Formule du sel.	Équivalent.	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{2000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
CaCl	55,5	1,071	0,998	0,932	»	0,880	0,745
KFl	58	»	0,999	0,959	»	0,942	0,778
MnCl + 4HO	99	2,070	1,868	1,673	»	1,567	1,329
MgCl + 6HO	101,5	1,824	1,645	1,541	»	1,402	1,362
BaCl + 2HO	122	2,114	1,857	1,772	»	1,558	1,638
MgO, AzO⁵ + 6HO	128	»	2,273	2,147	»	1,998	1,718
NaO, CO² + 10HO	143	3,531	2,735	2,461	»	2,324	1,919
CuO, AzO⁵ + 6HO	147,75	2,924	2,541	2,486	»	2,251	1,983
ZnO, AzO⁵ + 6HO	149	2,842	2,569	2,533	2,345	»	2,000
CdO, AzO⁵ + 4HO	155	3,144	2,796	2,701	2,559	»	2,081
BaO, S²O⁵ + 4HO	185	»	3,098	2,708	2,477	»	2,483
(UO²)O, AzO⁵ + 5HO	243	»	4,217	3,888	»	3,636	3,262
Sulfates.							
MgO, SO³ + 7HO	123	4,585	3,103	»	»	2,063	1,651
CuO, SO³ + 5HO	124,75	5,241	3,703	2,664	»	2,194	1,674
FeO, SO³ + 7HO	139	»	3,797	3,019	»	2,500	1,866
NiO, SO³ + 7HO	140,5	»	3,601	2,924	»	2,492	1,881
CoO, SO³ + 7HO	140,5	»	3,752	2,945	»	2,447	1,886
ZnO, SO³ + 7HO	144	5,650	3,715	»	»	2,358	1,932
NaO, SO³ + 10HO	161	3,556	2,876	»	2,578	»	2,161

IV. — Sur le phénomène du transport des ions et sa relation avec la conductibilité des dissolutions salines.

L'électrolyse de tous les sels que nous venons d'étudier présente un caractère commun qu'il importe de mettre en évidence, pour se rendre compte de la signification de la loi que je viens d'énoncer et des exceptions qu'elle comporte.

Je rappellerai d'abord en quoi consiste le phénomène bien connu du *transport des ions*. Considérons un voltamètre à lames de platine dont les électrodes sont très écartées, et dont la construction est telle qu'on peut, après l'électrolyse, séparer les liquides qui baignent le pôle positif et le pôle négatif, pour en faire l'analyse. Quand le voltamètre contient, par exemple, une solution de sulfate de potasse, on trouve que la liqueur s'est également appauvrie aux deux pôles, de telle sorte que, si le voltamètre a été divisé en deux moitiés égales et si $1^{éq}$ de sel a été décomposé, il manque $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate de potasse de part et d'autre; à la place, on trouve $1^{éq}$ d'acide sulfurique autour du pôle positif et $1^{éq}$ de potasse autour du pôle négatif; $1^{éq}$ d'oxygène et $1^{éq}$ d'hydrogène se sont dégagés. Je désignerai une électrolyse de ce genre sous le nom d'*électrolyse normale*.

Si, au contraire, le voltamètre contient une dissolution de nitrate de soude, on trouve que la liqueur s'appauvrit, surtout autour du pôle négatif. Quand $1^{éq}$ de sel a été décomposé, la perte de concentration au pôle négatif correspond à 0,614 d'équivalent et au pôle positif à 0,386 seulement. Hittorf, qui a patiemment étudié ces phénomènes, désigne ces nombres sous le nom de *nombres de transport* (*Ueberführungzahlen*); il indique leur valeur pour un grand nombre de sels dissous à divers états de concentration, et, en particulier, pour un certain nombre des sels anhydres ou hydratés, que j'ai moi-même étudiés.

Voici d'abord les résultats relatifs aux sels anhydres : S représente le poids d'eau uni à 1gr de sel, *n* le nombre qui exprime la perte de concentration au pôle négatif, quand 1éq d'électrolyte a été décomposé.

Résultats des expériences de Hittorf.

Nature du sel.	S.	*n*.
AzH^4Cl	5,275-175,28	0,513
KC^2Az	7,657	0,457
	104,75	0.47
KCl	4,845- 6,610	0,516
	18,41 -449,1	0,515
KO,SO^3	11,873- 2,032	0,500
	412,8	0,498
KO,CrO^3	9,535	0,512
KO,AzO^5	4,6216	0,479
	9,6255	0,487
	31,523	0,494
	94,09	0,497
KBr	2,359-116,5	0,493-0,546
KO,ClO^5	26,605	0,445
	114,967	0,462
KO,ClO^7	118,66	0,463
AgO,SO^3	123	0,5543
KI	2,7227-170,3	0,492-0,512
AgO,AzO^5	3,48	0,468
	5,18	0.495
	10,38	0,510
	14,5-247,3	0,5256

Comme on le voit, *n* est très voisin de 0,5 et varie peu avec la dilution. L'électrolyse est sensiblement normale, même dans les liqueurs concentrées.

Il n'en est pas de même pour les sels hydratés (ou contractant avec l'eau des combinaisons définies). Pour ceux-

(1) HITTORF, *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, p. 177; XCVIII; CIII, p. 1, t. CVI, p. 337 et 513; 1853 à 1859.

ci, nous avons vu que la résistance spécifique est, en général, plus grande que ne le prévoit la loi des équivalents pour les liqueurs de concentration moyenne, mais que cette loi s'approche d'être vérifiée à mesure que les dissolutions sont plus étendues. Voici maintenant les nombres de Hittorf :

Nature du sel.	S.	*n*.
CaCl	1,6974	0,780
	2,0683	0,771
	2,3608	0,765
	2,739	0,749
	3,9494	0,727
	20,918	0,683
	138,26	0,673
	229,2	0,683
MnCl + 4HO	3,3061	0,758
	190,41	0,682
MgCl + 6HO	2,4826	0,806
	3,6442-3,8764	0,778
	22,1899	0,706
	128,3	0,677
	241,314	0,678
BaCl + 2HO	3,238- 3,777	0,662
	8,388	0,642
	79,6- 126,7	0,614
$MgO,SO^3 + 7HO$	5,2796	0,762
	309,58	0,656
$CuO,SO^3 + 5HO$	6,35	0,724
	9,56	0,712
	18,08	0,675
	39,67-148,3	0,645
$ZnO,SO^3 + 7HO$	2,5244	0,778
	4,0518	0,760
	267,16	0,636
$NaO,SO^3 + 10HO$	11,769	0,641
	50,65	0,634

Il résulte de l'examen de ce Tableau, que les sels hydratés sont caractérisés par des nombres de transport très différents de 0,5, mais qui se rapprochent de ce nombre quand la dilution augmente. Les électrolyses correspondantes sont donc anormales, mais s'approchent de devenir normales, à mesure qu'on emploie des dissolutions plus étendues.

Ainsi, quand un sel obéit à la loi des équivalents, son électrolyse est normale : quand il n'y obéit pas, elle est anormale, et l'écart que présente le sel par rapport à la loi des équivalents est d'autant plus fort que le nombre n diffère davantage de la valeur normale 0,5. Pour tous les sels étudiés ci-dessus, l'électrolyse tend à devenir normale et la loi des équivalents s'approche d'être vérifiée quand la dilution augmente. Il y a donc entre la résistance des dissolutions salines et le phénomène du transport des *ions* une relation très étroite, et qu'il est impossible de méconnaître.

Une preuve de plus à l'appui de cette relation nous est fournie par quelques sels dont l'électrolyse n'est pas normale et ne tend pas à le devenir quand la dilution augmente. Les Tableaux des résultats de Hittorf fournissent quelques cas de cette espèce nettement caractérisés. Ainsi, pour le nitrate de soude, on a :

Nature du sel.	S.	n.
NaO,AzO^5	2,0664	0,588
	2,994	0,600
	34,756-128,71	0,614

Le nombre n varie peu avec la dilution et paraît plutôt s'écarter de la valeur normale 0,5 à mesure que la dilution augmente. La comparaison de la résistance de dissolutions de nitrate de soude et de chlorure de potassium de même concentration m'a fourni les résultats suivants :

Concentration.	Rapport des résistances.	Rapport des équivalents.
$\frac{1}{200}$	1,489	1,141
$\frac{1}{1000}$	1,476	

La résistance spécifique varie à peine avec la dilution. Elle est à peu près égale à 1,3 fois sa valeur théorique. L'anomalie permanente de l'électrolyse correspond à un écart permanent par rapport à la loi des équivalents.

Les seules substances appartenant à la catégorie des sels neutres minéraux qui m'aient offert nettement les phénomènes du nitrate de soude sont les suivantes :

Sels anhydres anormaux.

Nature du sel.	Équivalents.	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
$LiCl$	42,5	0,805	0,804	0,824	0,570
$NaCl$	58,5	1,045	1,038	1,079	0,785
CaO,SO^3	68	»	1,639	1,348	0,913
NaO,AzO^5	85	1,489	1,476	1,435	1,141
NaO,ClO^5	106,5	2,23	1,939	1,900	1,429
BaO,AzO^5	131	2,287	2,310	2,486	1,758
CaI	147	2,705	2,567	»	1,973
BaO,ClO^5	152,5	2,719	2,638	2,559	2,161

Sels hydratés anormaux.

LiO,SO^3+HO	64	1,388	1,272	1,165	0,859
CaO,AzO^5+4HO	118	2,077	2,075	»	1,584
$SrCl+6HO$	133,25	2,174	2,084	»	1,789
$NaI+2HO$	168	2,858	2,888	2,887	2,255

Pour ces divers sels, l'électrolyse est anormale d'après

les recherches de Hittorf, celles de M. Kuschel ([1]) et de M. Weiske ([2]), et l'écart que je constate par rapport à la loi des équivalents est d'autant plus grand que le nombre n s'écarte lui-même davantage de la valeur normale 0,5. Voici les résultats de Hittorf :

Nature du sel.	S.	n.
NaCl	3,472-5,542	0,648
	20,706	0,634
	104,76	0,628
	308,78	0,622
	320,33	0,617
BaO, AzO⁵	16,231	0,641
	56,48	0,620
	133,62	0,602
CaI	1,3185	0,732
CaO, AzO⁵ + 4HO	1,4194	0,718
	3,9621	0,652
	111,613	0,613
NaI + 2HO	22,053	0,626

Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation qu'il convient de donner à ces électrolyses anormales,

([1]) KUSCHEL, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 289; 1881. Voici les nombres publiés par M. Kuschel :

LiCl	m	6,895	3,213	1,784	0,809	0,235	0,110	0,042
	n	0,773	0,753	0,738	0,739	0,718	0,699	0,674

LiO, SO³ + HO	m	0,159	0,090
	n	0,649	0,595

$\frac{m}{1000}$ est le nombre d'équivalents de sel contenus dans l'unité de volume de la dissolution.

([2]) WEISKE, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 466; 1858. D'après M. Weiske, on a

Nature de sel.	Quantité de sel dans 100 parties d'eau.	n.
Na Cl	0,8503-10,151	0,684
Sr Cl + 6HO	1,477 -11,984	0,651

quand nous nous serons occupés de la variation de la conductibilité des dissolutions salines avec la température.

V. — Discussion des résultats de M. F. Kohlrausch.

Nous sommes actuellement en mesure de faire la comparaison des résultats de M. F. Kohlrausch et des miens. La loi énoncée par le savant allemand consiste en ce qu'on peut calculer la conductibilité d'un électrolyte en dissolution étendue, *à la condition d'attribuer à chacun des ions une conductibilité moléculaire propre,* qui se conserve dans la combinaison. De mon côté, j'annonce que la conductibilité moléculaire de tous les sels neutres en dissolution très étendue est la même; par suite, si l'on décompose, comme le veut M. Kohlrausch, cette conductibilité en deux parties afférentes à chacun des ions, *il faut nécessairement que tous les ions aient une même conductibilité moléculaire*, au lieu des conductibilités spécifiques différentes dont on trouve le Tableau (p. 437).

Je me propose de montrer que si cette loi a échappé à un observateur aussi habile que M. Kohlrausch, cela tient principalement à ce que ses expériences ont été faites sur des dissolutions trop concentrées : les plus étendues contenaient 5 pour 100 de sel, c'est-à-dire $\frac{1}{20}$, tandis que j'ai poussé mes expériences jusqu'à des dilutions 200 fois plus grandes ($\frac{1}{4000}$). M. Kohlrausch a dû calculer les conductibilités spécifiques dont il se sert par une extrapolation trop étendue pour fournir des résultats exacts, si ce n'est dans des cas très particuliers.

D'autre part, l'énoncé de M. Kohlrausch et le Tableau qu'il donne à l'appui sont trop compréhensifs; ils rapprochent des électrolytes qui ne sont pas directement comparables. Laissons de côté pour le moment : 1° les acides et les bases hydratées; 2° les sels décomposés par l'eau, les sels doubles, etc.; 3° enfin les sels neutres qui

restent anormaux même en dissolution très étendue, pour ne nous occuper que des sels que j'ai appelés *normaux*.

Le Tableau de la p. 446, relatif aux sels anhydres, nous met en présence d'électrolytes dont la conductibilité moléculaire n'éprouve pas, avec la dilution, de variations trop considérables. C'est pour cette classe de corps que les résultats de M. Kohlrausch doivent s'approcher le plus d'être exacts. Les ions dont la conductibilité moléculaire intervient ici sont les suivants, dont quelques-uns seulement figurent dans le Tableau de M. Kohlrausch : ils y sont affectés des coefficients suivants :

Radicaux métalliques.		Radicaux électronégatifs.			
AzH^4......	47	C^2Az......	50	ClO^6....	40
K........	48	Cl........	49	ClO^8. ..	»
Zn........	»	Br........	53	CO^3. ...	36
Pb........	»	I.........	53	Mn^2O^8..	»
Ag.	40	SO^4.......	40	C^2AzO^2..	»
Tl........	»	CrO^4......	»	SeO^4. ..	»
		AzO^6......	46		

On remarquera d'abord que les nombres caractéristiques pour AzH^4, K, C^2Az, Cl, Br, I, enfin AzO^6 diffèrent bien peu d'une valeur moyenne égale à 50. Il paraît inutile d'insister pour ces corps-là ; mais il n'en est pas de même pour Ag, SO^4, ClO^6 et surtout CO^3. Pour ce dernier ion l'écart, par rapport à la valeur moyenne 50, atteint déjà 28 pour 100.

Pour comparer les nombres de M. Kohlrausch aux miens, voici la marche que j'ai suivie. Soit, par exemple, le sulfate de potasse : sa résistance moléculaire est, d'après M. Kohlrausch,

$$\frac{1}{48} + \frac{1}{40} = \frac{88}{1920}.$$

Celle du chlorure de potassium, que j'ai pris pour terme

de comparaison dans mes expériences, est de même

$$\frac{1}{48} + \frac{1}{49} = \frac{97}{2352}.$$

Le rapport de la résistance moléculaire du sulfate de potasse à celle du chlorure de potassium est donc, d'après M. Kohlrausch,

$$\frac{88}{1920} : \frac{97}{2352} = 1,1114.$$

J'ai mesuré le rapport r des résistances des deux sels pour des concentrations de $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{4000}$, et trouvé (p. 446) les nombres 1,507; 1,338; 1,257 et 1,182 qui, divisés respectivement par le rapport ρ des équivalents $\frac{87}{74,5} = 1,169$, donnent les quotients

1,288, 1,144, 1,074, 1,011.

Ces nombres tendent évidemment vers la limite 1, non vers le nombre 1,114 proposé par M. Kohlrausch.

Le même calcul appliqué au carbonate de potasse et au nitrate d'argent donne :

Sel.	Concentration $\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	Kohlrausch.
KO, CO^2	1,426	1,201	1,121	1,097	1,179
AgO, AzO^5.....	1,256	1,089	1,089	0,942	1,160

Sur ces deux exemples, comme sur le précédent, la variation des nombres avec la concentration établit bien l'insuffisance de l'extrapolation de M. Kohlrausch. Les valeurs qu'il attribue aux rapports limites correspondent réellement à une concentration voisine de $\frac{1}{200}$, 10 fois plus faible que celle qu'il a employée, mais 20 fois plus

forte que celle à laquelle j'ai limité mes expériences. Au-dessous de $\frac{1}{200}$ les rapports mesurés continuent à décroître, et il est impossible de leur assigner une limite commune différente de 1.

Le sulfate d'argent, que M. Kohlrausch n'a pu étudier à cause de sa trop faible solubilité, admet aussi le rapport limite 1 (la moyenne des résultats pour des concentrations de $\frac{1}{1000}$ et de $\frac{1}{5000}$ est 0,981); le Tableau de M. Kohlrausch conduirait au nombre 1,21.

Les écarts que nous constatons ici ne sont pas encore énormes; mais ils vont s'exagérer beaucoup, si nous étudions les sels hydratés normaux, dont la conductibilité moléculaire varie si rapidement avec la dilution. Les Tableaux de la p. 447, relatifs aux sels hydratés et aux sulfates, introduisent les métaux suivants, dont cinq seulement ont été employés par M. Kohlrausch :

Ca......	26	Ni......	»
Mn.	»	Co......	»
Ba......	29	Zn......	» et 12
Cd......	»	Cu......	29 et 12
U^2O^2....	»	Mg......	23 et 14
Fe......	»		

Les coefficients de M. Kohlrausch sont ici très différents de 50 et l'on remarquera que, pour les trois derniers métaux, il y a deux coefficients distincts, le premier pour les sels ordinaires, le second pour les sulfates, que M. Kohlrausch n'a pu faire rentrer autrement dans sa loi. Pour ces sulfates il faut même remplacer le coefficient ordinaire 40 de l'acide sulfurique par un coefficient beaucoup plus petit, égal à 22.

Voici maintenant, pour quelques sels de cette catégorie, la comparaison du calcul fait sur les données de M. Kohlrausch et des résultats de mes expériences :

Sel.	Concentration $\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	Limite d'après Kohlrausch.
CaCl	1,437	1,339	1,251	1,181	1,428
MgCl + 6HO....	1,339	1,277	1,131	1,029	1,549
BaCl + 2HO....	1,290	1,133	1,081	0,951	1,331
$MgO, AzO^5 + 6HO$	»	1,323	1,249	1,163	1,581
$CuO, AzO^5 + 6HO$	1,474	1,281	1,253	1,135	1,363
$MgO, SO^3 + 7HO$	2,777	1,879	»	1,249	2,834
$CuO, SO^3 + 5HO$	3,130	2,272	1,591	1,310	3,123
$ZnO, SO^3 + 7HO$	2,924	1,923	»	1,220	3,123

Il suffit de lire les nombres dans une même colonne horizontale pour voir qu'ils tendent tous vers la limite 1, non vers des limites variables suivant la nature des éléments du sel.

Ici les rapports limites déduits du Tableau de M. Kohlrausch coïncident à peu près avec les nombres de ma première colonne, relatifs à une concentration de $\frac{1}{20}$. Pour le chlorure de magnésium, il y a en outre un écart singulier que je ne puis m'expliquer qu'en admettant que la polarisation n'a pas été complètement éliminée dans les expériences de M. Kohlrausch. On sait, en effet, avec quelle intensité particulière la polarisation se développe au contact des métaux avec les sels de magnésie et d'alumine [1].

En somme, pour les sels hydratés comme pour les sels anhydres, les conductibilités moléculaires tendent visiblement vers l'égalité quand la dilution devient de plus en plus grande, et le désaccord de mes résultats avec ceux de M. Kohlrausch se trouve expliqué de la manière la plus satisfaisante.

On remarquera d'ailleurs qu'on ne peut faire rentrer les

---

[1] CHAPERON, *Sur la polarisation des métaux oxydables et l'énergie électrique qu'ils fournissent dans les piles* (*Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 373 et suivantes.)

sels anormaux dans la loi commune en attribuant à certains ions une conductibilité moléculaire différente de celle des autres. En effet, si le sodium, par exemple, fournit un chlorure, un nitrate, un chlorate qui ne rentrent pas directement dans la loi (p. 452), il fournit aussi un carbonate et un sulfate qui y rentrent à la limite (p. 447), de même le chlorate et le nitrate de baryte sont anormaux (p. 452); mais le chlorure de baryum, l'hyposulfate de baryte ne le sont point (p. 447). L'anomalie de la conductibilité, liée comme nous l'avons vu à celle de l'électrolyse, ne dépend donc essentiellement ni de la nature particulière du métal, ni de celle de l'acide, mais de quelque propriété spéciale du sel lui-même, qu'il reste à démêler. Nous y serons amenés, au moins en partie, par la suite de ces recherches.

VI. — Application de la loi de Faraday a l'étude de la conductibilité des dissolutions salines.

La loi que j'ai énoncée peut être étendue aux sels à plusieurs équivalents d'acide, aux sels doubles, aux sels des acides polybasiques, etc. Il suffit de savoir de quelle manière le sel s'électrolyse et quelle est la quantité de sel équivalente à KCl pour l'application de la loi de Faraday.

a. Sels à plusieurs équivalents d'acide. — On sait que quand un équivalent de chlorure de potassium est électrolysé dans un voltamètre, des quantités de chlorure d'or, de chlorure de platine, de sulfate de peroxyde de fer respectivement égales à $\frac{1}{2}(PtCl^2)$, $\frac{1}{3}(Au^2Cl^3)$, $\frac{1}{3}(Fe^2O^3, 3SO^3)$ se trouvent électrolysées dans d'autres voltamètres appartenant au même circuit. Ces poids de sel, équivalents pour l'application de la loi de Faraday, le sont aussi par leur conductibilité électrique.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
KCl........	74,5	1,000	1,000	1,000	1,000
$PtCl^2 + 5HO$.	$\frac{1}{2}(215,5)$	1,312	1,383	1,299	1,446
Au^2Cl^3......	$\frac{1}{3}(303,5)$	1,645	1,461	»	1,358
$Fe^2O^3, 3SO^3$..	$\frac{1}{3}(200)$	1,691	1,293	1,039	0,895

b. Sels doubles décomposés par l'eau. — Certains sels doubles ne paraissent pas exister en dissolution étendue, et se comportent, au point de vue de la conductibilité, comme de simples mélanges : je signalerai les sulfates doubles de cobalt et d'ammoniaque, de nickel et d'ammoniaque, le bisulfate de potasse, le bisulfate d'ammoniaque, le bichromate de chlorure de potassium, enfin les aluns.

1° *Sulfates doubles de nickel et d'ammoniaque, de cobalt et d'ammoniaque.* — Les quantités de ces sels équivalentes à KCl sont

$$\tfrac{1}{2}(CoO, SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 6HO) = \tfrac{1}{2}(197,5),$$
$$\tfrac{1}{2}(NiO, SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 6HO) = \tfrac{1}{2}(197,5).$$

Le Tableau suivant montre, en effet, que leur résistance tend, quand la dilution augmente, vers la limite ainsi calculée.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ
AzH^4O, SO^3................	66	1,057	1,009	»	0,[illegible]
$CoO, SO^3 + 7HO$...........	132,5	3,752	2,945	2,447	1,[illegible]
$NiO, SO^3 + 7HO$...........	132,5	3,601	2,924	2,492	1,[illegible]
$CoO, SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 6HO$	$\frac{1}{2}(197,5)$	1,958	1,716	1,599	1,[illegible]
$NiO, SO^3 + AzH^4O, SO^3 + 6HO$	$\frac{1}{2}(197,5)$	2,011	1,740	1,591	1,[illegible]

2° *Bisulfates.* — L'acide sulfurique doit, ainsi que nous l'établirons plus tard ([1]), être considéré comme un sel

([1]) *Voir* § VIII, *c*, p. 480.

anormal représentant 3éq d'un sel neutre. Le rapport limite de sa résistance à celle du chlorure de potassium est donc

$$\frac{1}{3}\frac{49}{74,5} = 0,226.$$

1éq de bisulfate de potasse représente, en dissolution étendue, 1éq de sulfate neutre de potasse et 1éq d'acide sulfurique, c'est-à-dire, d'après la remarque précédente, 4éq d'un sel neutre. Le poids de sel dont la conductibilité équivaut à celle de KCl sera donc, à la limite,

$$\frac{1}{4}(KO, HO, 2\acute{S}O^3) = \frac{1}{4}(136)$$

si le sel est complètement décomposé. Voici les résultats de l'expérience pour ce sel et pour le bisulfate d'ammoniaque :

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{100}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
SO^3, HO	$\frac{1}{3}(49)$	0,327	0,267	0,232	0,226
KO, SO^3........	87	1,338	1,257	1,182	1,169
$KO, HO, 2SO^3$ ..	$\frac{1}{4}(136)$	0,923	0,796	0,739	0,456
AzH^4O, SO^3....	66	1,057	1,009	»	0,886
$AzH^4O, HO, 2SO^3$	$\frac{1}{4}(115)$	0,550	0,458	»	0,385

Il semble clair, d'après le Tableau, que les deux bisulfates sont décomposés, mais que le bisulfate d'ammoniaque seul l'est complètement.

3° *Bichromate de chlorure de potassium, ou chlorochromate de potasse.* — L'acide chromique libre, CrO^3, représente, au point de vue de la conductibilité, les $\frac{3}{2}$ de l'équivalent d'un sel neutre [1]. Si le sel KCl, $2CrO^3$ est entièrement décomposé par l'eau en acide chromique et chlorure de potassium, le poids équivalent de ce sel représentera 4éq d'un sel neutre.

---

(1) *Voir* § VIII, *d*, p. 483.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
CrO^3........	$\frac{2}{3}$(50,2)	0,416	0,426	0,494	0,449
KCl........	74,5	1,000	1,000	1,000	1,000
KCl, 2 CrO^3..	$\frac{1}{4}$(174,9)	0,597	0,617	»	0,587

Le bichromate de chlorure de potassium est entièrement décomposé dans les solutions étendues, même au $\frac{1}{200}$.

4° *Aluns.* — On sait avec quelle lenteur les sulfates neutres hydratés se rapprochent de leur conductibilité limite. Le sulfate d'alumine est particulièrement remarquable à cet égard. Le rapport r aux diverses concentrations est

	Concentration. $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.
r..........	4,733	3,592	2,651

A la dilution de $\frac{1}{4000}$, la résistance du sulfate d'alumine est visiblement trop loin de sa limite pour qu'on puisse calculer celle-ci par extrapolation avec quelque certitude. L'analogie avec le sulfate de peroxyde de fer nous porte à penser que l'équivalent du sel

$$Al^2O^3, 3SO^3 + 18HO = 333,5$$

doit représenter $3^{éq}$ d'un sel neutre, ce qui donnerait une valeur limite

$$\rho = \frac{1}{3}\,\frac{333,5}{74,5} = 1,376.$$

Cette valeur est acceptable; au contraire, l'expérience ne permet pas d'admettre que le sulfate d'alumine représente $2^{éq}$ ou $1^{éq}$ d'un sel neutre, car les valeurs correspondantes de ρ, 2,752 et 4,128, seraient supérieures à la valeur de r trouvée pour une dilution de $\frac{1}{4000}$.

Comme le sulfate d'alumine, les aluns ne se rapprochent que très lentement de leur conductibilité limite; ils paraissent alors représenter $4^{éq}$ d'un sel neutre, c'est-à-dire

qu'il semble qu'ils soient entièrement décomposés par l'eau.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
$Al^2O^3, 3SO^3 + 18HO$......	$\frac{1}{3}(333,5)$	4,733	3,592	2,651	1,376
$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$......	$\frac{1}{4}(474)$	3,579	2,945	2,498	1,590
$I^4O, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$......	$\frac{1}{4}(453)$	3,403	2,762	2,346	1,590
$KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3SO^3 + 24HO$......	$\frac{1}{4}(499,4)$	3,633	2,854	2,142	1,678

Les aluns se rapprochent, plus rapidement que le sulfate d'alumine lui-même, de leur conductibilité limite.

c. Sels simples décomposés par l'eau. — Un assez grand nombre de sels, stables en dissolution concentrée, sont plus ou moins décomposés par l'eau dans les dissolutions étendues. Ils se comportent alors comme des mélanges de sels basiques et d'acide libre et leur résistance peut descendre au-dessous de la limite calculée par la loi des équivalents. A ce groupe appartiennent, par exemple, les sels d'étain et le perchlorure de fer.

[Na]ture [du] sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
), SO^3 . . .	107	»	2,002	1,481	»	1,436
Cl	94,5	»	1,349	1,108	»	1,268
Cl^2	$\frac{1}{2}(130)$	0,464	0,300	0,272	»	0,872
'Cl^3	$\frac{1}{3}(162,5)$	»	0,879	0,705	0,620	0,727

En particulier une dissolution étendue de bichlorure d'étain conduit presque aussi bien que de l'acide chlorhydrique pur.

d. Sels doubles stables normaux. — Parmi les sels doubles sur lesquels l'eau ne paraît pas avoir d'action, nous signalerons d'abord le bichromate de potasse et le ferrocyanure de potassium. Ces sels conservent leur individualité même dans les liqueurs les plus étendues, et ils obéissent à la loi des équivalents.

D'après Hittorf, l'électrolyse de ces sels s'effectue d'après les symboles

$$K|(2CrO^3+O),\quad K^2|(FeCy^3),$$

et l'électrolyse est normale. En effet, pour $S=14,5$, Hittorf trouve $n=0,502$ pour le bichromate de potasse; il trouve $n=0,480$ pour le ferrocyanure avec $S=5,30$, c'est à-dire, dans les deux cas, avec des liqueurs relativement concentrées.

Pour l'application de la loi de Faraday, ces sels représentent un nombre d'équivalents égal au nombre d'équivalents de potassium qu'ils contiennent, c'est-à-dire que le premier représente un équivalent et que le second en vaut deux. Voici le résultat des mesures de conductibilité :

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	ρ.
$KO,2CrO^3$	147,4	2,106	2,146	1,978
K^2FeCy^3+3HO..	$\frac{1}{2}(211)$	1,391	1,376	1,416

Réciproquement, de ce qu'un sel double, dont le mode d'électrolyse est connu, obéit à la loi des équivalents, on doit pouvoir conclure que son électrolyse se fait avec perte égale de sel aux deux pôles. Le sulfocyanure de potassium, le platinocyanure de magnésium, le ferrocyanure de potassium, qui n'ont pas été étudiés par Hittorf, s'électrolysent respectivement d'après les symboles

$$K|(CyS^2),\quad Mg|(PtCy^2),\quad K^3(Fe^2Cy^6),$$

et correspondent, les deux premiers, à un équivalent, le dernier à trois équivalents d'un sel neutre. Voici les résultats de la mesure des conductibilités :

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Valeur de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
, CyS...............	97	1,359	1,428	»	1,302
Cy + MgCy + 7HO ..	226,5	4,120	3,768	3,150	3,040
Fe^2Cy^6...............	$\frac{1}{3}$(329)	1,556	1,455	1,385	1,472

Ces trois sels, obéissant à la loi des équivalents, doivent être normaux. Il serait intéressant de vérifier si la liqueur s'appauvrit également aux deux pôles par suite de l'électrolyse.

e. Sels doubles anormaux. — L'électrolyse anormale est d'ailleurs très fréquente pour les sels doubles, et dans ce cas leur résistance est en général supérieure à la valeur calculée par la loi des équivalents, comme cela a lieu pour les sels simples. Le sulfovinate de baryte, le cyanure double d'argent et de potassium, le chloroplatinate de soude, étudiés par Hittorf, s'électrolysent d'après les symboles

$$K|(C^4H^5O, S^2O^6 + O), \quad K|(AgCy^2), \quad Na|(P + Cl^3),$$

et ne représentent qu'un équivalent d'un sel neutre. Voici les résultats de Hittorf :

Nature du sel.	S.	n.
KO, C^4H^5O, S^2O^6	6,544	0,302
KCy + AgCy	7,706	0,406
$NaCl, PtCl^2 + 6HO$.........	1,8753	0,569
	13,106	0,519

De mon côté, j'ai trouvé :

Nature du sel.	Équivalent.	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
KO, C^4H^5O, S^2O^6 ...	164	2,828	2,926	2,982	2,201
KCy + AgCy	199	3,183	3,221	»	2,671
$NaCl, PtCl^2 + 6HO$.	283	3,141	3,132	»	3,798

Les poids équivalents de ces diverses substances correspondent évidemment à un seul équivalent d'un sel neutre pour leur conductibilité; mais l'anomalie de l'électrolyse se traduit par l'inégalité des valeurs de r et de ρ.

J'ai encore étudié quelques autres sels doubles non considérés par Hittorf et dont l'électrolyse doit être anormale. Voici les nombres obtenus :

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	ρ.
BaO, C^4H^5O, S^2O^6	203	4,444	4,279	2,7
$Fe^2Cy^5AzO^2Na^2 + 2HO$ (¹) ..	$\frac{1}{2}$(280)	2,794	2.760	1,8

f. Phosphates et arséniates. — Les phosphates offrent des particularités intéressantes. M. G. Wiedemann a démontré qu'ils s'électrolysent comme l'indique le Tableau ci-joint :

Sels de l'acide tribasique......	$3MO, PhO^5$....	$M \| (\frac{1}{3}PhO^5 + O)$
	$2MO, HO, PhO^5$..	$M \| [\frac{1}{2}PhO^5HO) + ($
	$MO, 2HO, PhO^5$.	$M \| (PhO^5, 2HO + ($
Pyrophosphates neutres......	$2MO, PhO^5$.....	$M \| (\frac{1}{2}PhO^5 + O)$
Métaphosphates.............	MO, PhO^5......	$M \| (PhO^5 + O)$

En d'autres termes. les quantités de sel équivalentes pour la loi de Faraday sont celles qui contiennent un équivalent de métal. L'eau dite basique accompagne toujours l'acide au pôle positif.

Voici, d'autre part, les résultats obtenus par Hittorf sur quelques phosphates pour l'appauvrissement de la liqueur aux deux pôles :

(¹) Dissolution récente. On sait que la dissolution de ce sel ne tarde pas à s'altérer.

	S.	n.
$2NaO, HO, PhO^5 + 2HO$....	30,98	0,525
	19,8	0,517
$NaO, 2HO, PhO^5 + HO$......	5,707	0,383
$KO, 2HO, PhO^5$...........	7,59	0,277
	10,306	0,266
$2NaO, PhO^5 + 10HO$.......	35,64	0,645
NaO, PhO^5...............	10,58	0,573

Ce qu'il y a de remarquable dans ces résultats, c'est l'anomalie extrême des phosphates du type $MO, 2HO, PhO^5$.

J'ai pu expérimenter sur une belle collection de phosphates purs dont la plupart m'ont été gracieusement offerts par M. Joly. Voici les nombres qui se rapportent aux mesures de conductibilité pour les phosphates et pour l'arséniate de soude pur du commerce.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
$3NaO, PhO^5 + 24HO$..........	$\frac{1}{3}(380)$	2,157	1,826	1,899	1,700
$2NaO, HO, PhO^5 + 24HO$......	$\frac{1}{2}(358)$	3,922	3,762	3,680	$2,408 = \frac{2}{3}\,3,612$
$2(AzH^4O), HO, PhO^5$..........	$\frac{1}{2}(132)$	1,360	1,329	»	$0,886 = \frac{2}{3}\,1,329$
$NaO, AzH^4O, HO, PhO^5 + 4HO$.	$\frac{1}{2}(173)$	1,580	1,543	1,511	$1,161 = \frac{3}{4}\,1,548$
$NaO, 2HO, PhO^5 + HO$........	129	3,665	3,599	3,468	$1,713 = \frac{1}{2}\,3,426$
$KO, 2HO, PhO^5$..............	136	2,668	2,716	2,567	$1,825 = \frac{3}{4}\,2,438$
$AzH^4O, 2HO, PhO^5$...........	115	2,392	2,325	»	$1,544 = \frac{2}{3}\,2,316$
$2NaO, PhO^5 + 10HO$	$\frac{1}{2}(223)$	2,770	2,321	2,071	1,497
NaO, PhO^5..................	102	3,314	2,458	1,962	1,369
$2NaO, HOAsO^5 + 24HO$.......	$\frac{1}{2}(402)$	3,422	3,177	3,167	$2,698 = \frac{7}{8}\,3,082$

Le phosphate de soude tribasique équivaut très nettement par sa conductibilité à trois équivalents d'un sel neutre normal, conformément à la théorie. Le pyrophosphate et le métaphosphate ont une conductibilité molécu-culaire très variable avec la dilution, mais dont la limite paraît bien correspondre respectivement à deux équivalents et à un équivalent d'un sel neutre normal. Ces trois sels rentrent donc dans la loi générale.

Quant aux phosphates acides, il est impossible de les considérer, au point de vue de leur électrolyse, comme des phosphates neutres dans lesquels une partie de la base est remplacée par de l'eau, puisque cette eau de constitution accompagne l'acide au pôle positif : ce sont plutôt, comme l'a indiqué M. Joly, des combinaisons de phosphate tribasique et d'acide phosphorique hydraté. On voit nettement par le Tableau ci-dessus qu'il est impossible de les considérer comme représentant un nombre d'équivalents d'un sel neutre ordinaire supérieur au nombre d'équivalents de métal réel qu'ils renferment, encore leur résistance est-elle supérieure à la résistance ainsi calculée dans un rapport variable de $\frac{4}{3}$ (phosphate acide de potasse) à 2 (phosphate acide de soude). *L'excès de résistance présenté par ces sels n'est-il pas la conséquence directe du transport d'eau combinée au radical acide et conduite avec lui au pôle positif?* N'est-ce point à une cause analogue qu'il faut rapporter les cas d'anomalie dans l'électrolyse précédemment observés ? C'est ce que nous examinerons ultérieurement.

L'arséniate de soude du commerce représente deux équivalents d'un sel neutre, comme le phosphate correspondant, mais l'excès anormal de la résistance est plus faible ($\frac{8}{7}$ au lieu de $\frac{3}{2}$).

g. Bicarbonates.— Le bicarbonate de potasse, le bicarbonate et le sesquicarbonate d'ammoniaque ont fourni les résultats suivants :

Nature du sel.	Équivalent pour le calcul.	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
$KO, HO, 2CO^2$	100	1,752	1,758	1,753	1,34
$AzH^4O, HO, 2CO^2$	79	1,343	1,289	1,159	1,06
$2AzH^4O, HO, 3CO^2 + 2HO$.	$\frac{2}{3}(145)$	1,480	1,490	1,471	1,29

Le bicarbonate d'ammoniaque représente évidemment un équivalent d'un sel neutre normal, comme le bichromate de potasse par exemple, et l'on ne peut admettre qu'il soit dissocié totalement ou partiellement en acide carbonique et ammoniaque *libres,* car nous verrons que l'un et l'autre de ces corps sont isolants ([1]). Quant au sesquicarbonate, on sait la tendance qu'il a à se transformer en bicarbonate en dégageant de l'ammoniaque. Supposons qu'une telle transformation s'opère dans les dissolutions très étendues : comme l'ammoniaque est isolante, la conductibilité du sel dissous correspondrait à la quantité de bicarbonate d'ammoniaque qu'il est susceptible de former; c'est-à-dire que la résistance limite ρ correspondrait aux $\frac{2}{3}$ de l'équivalent. Ce résultat ne s'éloigne guère de celui qu'on a trouvé expérimentalement.

Le bicarbonate de potasse représente aussi un équivalent de sel neutre, mais d'un sel neutre anormal. On ne peut admettre que ce sel en dissolution étendue se trouve complètement décomposé en carbonate neutre de potasse et acide carbonique *libres,* car un équivalent de bicarbonate de potasse donnerait ainsi naissance à un équivalent de carbonate neutre qui est un sel normal (voir p. 446). Puisque l'acide carbonique isole, la valeur de ρ calculée devrait, dans ce cas, coïncider avec la valeur r observée, ce qui n'a pas lieu. La constitution des dissolutions étendues de cette substance est vraisemblablement plus compliquée.

([1]) *Voir* § VIII, 1, *a*, et 2, p. 478 et 488.

h. Sels mercuriques. — Le bichlorure, le bibromure de mercure et le cyanure de mercure m'ont présenté une exception unique parmi les sels: il sont isolants ([1]), c'est-à-dire qu'un litre d'eau distillée contenant en dissolution 5^{gr} de l'une de ces substances (solution au $\frac{1}{200}$) n'acquiert qu'une conductibilité extraordinairement petite, 200 fois plus faible par exemple que celle qu'on calculerait par la loi des équivalents.

Cette propriété bizarre rapproche les sels en question des acides non susceptibles de se combiner à l'eau, ou des acides alcools. On sait en effet que le bichlorure et le bibromure de mercure sont susceptibles de former des sels doubles (chloro-mercurates, bromo-mercurates) jouissant d'une individualité bien nette. Si ce rapprochement est fondé, des sels doubles de cette espèce doivent être conducteurs. J'ai eu à ma disposition du sel Alembroth en fort beaux cristaux. L'équivalent de ce sel

$$(AzH^4Cl, HgCl + HO)$$

est égal à 198. Or j'ai reconnu qu'il est conducteur et que son poids équivalent représente, pour la conductibilité, un équivalent d'un sel neutre normal. Le rapport théorique ρ est $\frac{198}{74,5} = 2,658$; la valeur de r pour une dilution de $\frac{1}{200}$ est 2,549 et elle ne varie pas, par une plus forte dilution ([2]).

([1]) Cette propriété persiste même quand on élève la température à 50° et qu'on remplace la pile de $1^{él}$ Daniell par une pile de six grands éléments au bichromate de potasse dont la force électromotrice atteint une dizaine de volts. *Les sels en question ne sont pas des électrolytes.*

([2]) Remarquons cependant que, pour que cette égalité des deux rapports soit démonstrative, il faut admettre que le sel Alembroth n'est pas décomposé *complètement* par l'eau à la dose de $\frac{1}{200}$. S'il en était ainsi, le sel formerait un équivalent de chlorure mercurique isolant, et un équivalent de sel ammoniac dont la conductibilité propre rendrait exactement compte de la conductibilité du sel Alembroth. Mais les recherches de M. Berthelot

i. Sels divers. — Parmi les sels complexes que j'ai eu l'occasion d'étudier, je citerai encore l'émétique, le chlorure roséo- et le chlorure purpuréo-cobaltique de M. Fremy.

L'émétique

$$C^8H^4O^{10}, KO, Sb^2O^3 + 2HO = 341,3$$

représente un équivalent d'un sel neutre normal. Il est vraisemblable que dans l'électrolyse de ce sel le potassium seul se porte seul au pôle négatif, tandis que l'oxyde d'antimoine accompagne l'acide au pôle positif.

Le chlorure roséo-cobaltique

$$Co^2Cl^3, 5AzH^3 + 2HO = 270,5$$

paraît représenter trois équivalents d'un sel neutre, comme le chlorure de cobalt qu'il contient; mais le chlorure purpuréo-cobaltique, qui ne diffère du précédent que par deux équivalents d'eau en moins, possède une résistance double, comme si deux molécules du sel précédent s'étaient soudées en une seule.

Nature du sel.	Équivalent (pour le calcul).	Rapport r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	P.
$C^8H^4O^{10}, KO, Sb^2O^3 + 2HO$ ...	341,3	»	5,188	4,749	4,5
$Co^2Cl^3, 5AzH^3 + 2HO$	$\frac{1}{3}(270,5)$	1,365	1,215	1,086	1,2
$Co^2Cl^3, 5AzH^3$	$\frac{2}{3}(252,5)$	2,130	1,948	1,896	2,2

VII. — Substances organiques.

a. Sels organiques. — Les sels organiques ne diffèrent par aucun caractère essentiel des sels dont l'acide et la base sont minéraux. Tantôt l'électrolyse paraît normale et la loi des équivalents s'applique rigoureusement, tantôt elle

---

sur les sels doubles de ce groupe, en particulier les sels de mercure et d'ammoniaque, ont établi que ces sels sont stables même en dissolution rès étendue.

est anormale et alors la résistance présente l'excès caractéristique que les sels minéraux nous ont toujours offert dans ce cas-là.

Malheureusement les renseignements que l'on possède sur l'appauvrissement des dissolutions aux deux pôles sont fort incomplets. Voici *tous les résultats* publiés par Hittorf [1] :

	S.	*n.*
Acétate d'argent..........	126,7	0,3734
Acétate de soude..........	2,8077	0,415
	7,1777	0,421
	41,333	0,424
	84,606	0,443
Acétate de potasse........	1,3406 à 93,527	0,324 à 0,343
Chlorhydrate de morphine.	54,9	0,815
Chlorhydrate de strychnine.	55,7	0,861

De mon côté, j'ai étudié, sous le rapport de leur conductibilité, l'acétate de soude, le chlorhydrate de morphine et de strychnine, et je les ai aussi trouvés anormaux, au même degré que le nitrate de soude et le chlorure de sodium par exemple :

			Rapport *r* pour des concentrations de			
Nom du sel.	Formule.	Équival.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
tate de soude	$C^4H^3NaO^4 + 6HO$..........	136	3,138	3,151	»	1,825
lorhydrate de morphine....	$(C^{34}H^{19}AzO^6)HCl + 3HO$..	348,5	»	7,170	5,833	4,678
lorhydrate de strychnine...	$(C^{42}H^{22}Az^2O^4)HCl + 3HO$...	397,5	»	7,546	7,176	5,336

En dehors des recherches de Hittorf, il n'y a plus lieu de signaler que celles de M. Bourgoin [2]. Ce savant a trouvé que l'anomalie de l'électrolyse, caractérisée par l'i-

---

(1) Hittorf, *loc. cit.*

(2) Bourgoin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 157 et suivantes.

négal appauvrissement des dissolutions aux deux pôles, existe pour tous les sels qu'il a étudiés, et à un degré bien plus marqué que pour les sels minéraux. Toutefois, comme il n'a employé que des dissolutions assez concentrées, nous ne pouvons en inférer ce qui se passe à la limite.

Je me bornerai donc à diviser les résultats de mes expériences en deux Tableaux, l'un relatif aux sels qui m'ont paru normaux, l'autre aux sels dont l'anomalie est plus ou moins accusée par l'excès de leur résistance.

Nature du sel.	Formule.	Équivalent (pour le calcul).	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.	ρ.
			Sels normaux.			
Chlorhydrate de méthylamine...	C^2H^5Az, HCl	67,5	1,009	0,992	1,009	0,906
Succinate neutre d'ammoniaque.	$C^8H^4(AzH^4)^2O^8$	$\frac{1}{2}$(136)	1,073	1,017	0,983	1,020
Formiate de potasse..........	C^2HKO^4	84	1,409	»	1,320	1,128
Oxalate neutre de potasse.....	$C^4K^2O^8 + 2HO$	$\frac{1}{2}$(184)	1,439	1,370	1,349	1,235
Tartrate neutre de potasse.....	$C^8H^4K^2O^{12} + HO$	$\frac{1}{2}$(251)	2,003	1,958	1,884	1,577
Bitartrate de potasse..........	$C^8H^5KO^{12}$	188	»	2,824	2,291	2,523
			Sels anormaux.			
Formiate d'ammoniaque.......	$C^2H(AzH^4)O^4$	63	1,071	1,030	1,016	0,846
Acétate de cuivre............	$C^4H^3CuO^4 + HO$	99,75	5,122	3,448	2,628	1,339
Acétate de zinc..............	$C^4H^3ZnO^4 + 3HO$	119	3,243	2,775	2,167	1,597
Citrate neutre de soude........	$C^{12}H^5Na^3O^{14} + 11HO$	$\frac{1}{3}$(381)	2,566	2,225	2,269	1,620
Citrate d'ammoniaque.........	$C^{12}H^6(AzH^4)^2O^{14}$	$\frac{1}{2}$(226)	2,038	1,934	1,837	1,530
Benzoate d'ammoniaque.......	$C^{14}H^5(AzH^4)O^4$	139	3,319	3,175	3,004	1,865
Salicylate d'ammoniaque....	$C^{14}H^5(AzH^4)O^6$	155	2,878	2,867	3,020	2,080

b. Corps neutres divers. — Les sels neutres en dissolution dans l'eau forment, au point de vue de leur conductibilité électrique, un groupe absolument à part.

J'ai étudié les dissolutions aqueuses d'un grand nombre de substances organiques appartenant aux groupes les plus variés :

Alcool éthylique,	Aldéhyde éthylique,	Glucose,	Albumine.
Glycérine,	Acétone,	Sucre candi,	
Érythrite,	Éther ordinaire,	Acétamide,	
Phénol,	Dichlorhydrine,	Urée,	

Toutes ces substances conduisent fort mal. Quelques-unes n'augmentent pas d'une manière sensible la conductibilité de l'eau distillée commerciale (par exemple la glycérine, l'érythrite et les sucres), même à la dose de $\frac{1}{200}$; celles qui conduisent le mieux résistent encore de 50 à 200 fois plus que ne le feraient des sels neutres de même équivalent (aldéhyde, acétamide), et il ne m'est point démontré que cette conductibilité rudimentaire ne tient pas à des traces de sels ou d'acides retenues par les substances (pures du commerce) que j'ai employées.

L'eau distillée du commerce, et même celle qu'on a préparée dans les laboratoires avec le plus grand soin, ne paraît elle-même jamais exempte de traces d'acides ou de sels. Les mesures absolues de M. Foussereau [1], d'accord avec mes propres observations, établissent que cette résistance est éminemment variable d'un échantillon à un autre. Il serait donc illusoire de publier des nombres relatifs aux dissolutions de l'espèce des précédentes, c'est-à-dire à des dissolutions dont la conductibilité est du même ordre de grandeur que celle de l'eau distillée.

Je me borne à signaler l'usage possible de la mesure

---

[1] Foussereau, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 80, juillet 1884.

de la conductibilité pour reconnaître le degré de pureté d'une eau distillée, d'une eau commune ou de substances organiques isolantes susceptibles de dissoudre des acides ou des sels. Ainsi l'urée est isolante, mais l'urine conduit, à cause des sels solubles qu'elle contient : si l'urée se transforme en sels ammoniacaux par la fermentation, la conductibilité de l'urine doit s'accroître en proportion. Tous les liquides de l'organisme sont plus ou moins conducteurs par suite de la présence de sels : une altération quelconque de leur nature qui aurait pour effet de modifier la proportion d'acides ou de sels qu'ils renferment sera sensible à l'électromètre et pourra, dans des cas particuliers, donner lieu à des déterminations quantitatives. Ce contrôle si facile donnera quelquefois des résultats qu'il serait bien difficile d'obtenir par les méthodes purement chimiques.

VIII. — Conductibilité des acides et des bases en dissolution très étendue.

J'ai été longtemps arrêté par l'extrême irrégularité des résultats offerts par les acides et les bases en dissolution étendue. Notre éducation chimique nous porte à considérer ces corps comme *identiques* à des sels neutres, et à réunir par exemple, comme ne différant pas essentiellement les uns des autres, les corps

$$\left\{\begin{array}{l} 3\,HO, PhO^5, \\ 2\,HO, MO, PhO^5, \\ HO, 2\,MO, PhO^5, \\ 3\,MO, PhO^5, \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} 2\,HO, S^2O^6, \\ HO, MO, S^2O^6, \\ 2\,MO, S^2O^6. \end{array}\right.$$

On a vu qu'en ce qui concerne les sels acides, l'étude de l'électrolyse et de la conductibilité ne confirme pas pleinement cette manière de voir. Quant aux bases et aux acides proprement dits, voici les conclusions auxquelles j'ai été conduit :

Les acides et les bases qui se dissolvent dans l'eau sans

contracter avec elle de combinaison fournissent des dissolutions isolantes; au contraire, quand ces corps se combinent avec l'eau d'une manière plus ou moins complète, ils conduisent à la manière des sels.

Mais un même acide ou une même base forme souvent avec l'eau plusieurs combinaisons définies. Ces combinaisons sont habituellement instables en présence d'un excès d'eau; elles se dissocient plus ou moins par l'élévation de la température et par la dilution. Ce n'est donc que d'une manière tout exceptionnelle qu'un acide monobasique existera dans des dissolutions étendues à l'état de monohydrate et sans mélange d'hydrates supérieurs : son mode d'électrolyse, sa conductibilité varieront d'une manière correspondante. Il n'est donc pas légitime d'assimiler les acides ou les bases en dissolution dans l'eau à des sels neutres : la loi des équivalents ne peut leur être appliquée directement.

Telles sont les propositions que je vais essayer d'établir par des exemples.

1° ACIDES.

a. Acides arsénieux, carbonique et sulfhydrique. — L'acide arsénieux vitreux à la dose de $\frac{1}{1000}$ n'augmente pas sensiblement la conductibilité de l'eau distillée. On ne connaît pas de combinaison définie de l'acide arsénieux et de l'eau.

Les acides sulfhydrique et carbonique en dissolution conduisent respectivement 310 fois et 150 fois moins que ne le feraient, d'après la loi des équivalents, des sels neutres ayant respectivement pour équivalents 17 et 22. On ne connaît pas de combinaison d'acide sulfhydrique ou d'acide carbonique et d'eau se formant à la température et sous la pression ordinaires. M. von Wroblewski [1] a ob-

---

[1] Von Wroblewski, *Comptes rendus des séances de l'Académie des*

tenu, il est vrai, l'hydrate $CO^2 + 8HO$ à la température de 0° et pour des pressions égales ou supérieures à $12^{atm},3$, mais cet hydrate se détruit dès que la pression descend au-dessous de 12^{atm}. M. de Forcrand (¹) d'une part, MM. Cailletet et Bordet (²) d'autre part, ont aussi obtenu une combinaison d'acide sulfhydrique et d'eau; mais, à la température où j'ai opéré (18° environ), elle ne peut se former que sous une pression de plusieurs atmosphères. De tels hydrates ne peuvent exister qu'en proportion infime dans les dissolutions préparées à la pression ordinaire; de simples traces de ces hydrates suffiraient d'ailleurs à rendre compte de la conductibilité que j'ai observée.

b. Acide sulfureux. — L'acide sulfureux se combine avec l'eau beaucoup plus aisément que les acides carbonique et sulfhydrique.

On a décrit les combinaisons suivantes, formées à la pression ordinaire :

$S^2O^4 + H^2O^2$ (Dopping).
$S^2O^4 + 9H^2O^2$ (I. Pierre).
$S^2O^4 + 14H^2O^2$ (De la Rive).

Toutes sont instables et se détruisent par une faible élévation de température.

Une dissolution d'acide sulfureux préparée à la température de 20° environ a été dosée par l'iode en présence de l'empois d'amidon. Elle contenait $28^{gr},35$ d'acide sulfureux par litre. Cette dissolution, faite dans l'eau distillée bouillie et à l'aide d'un gaz déjà bien lavé, ne se troublait

---

Sciences, t. XCIV, p. 212, p. 954 et 1355, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 967.

(¹) DE FORCRAND, *ibid.*, p. 967.

(²) CAILLETET et BORDET, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCV, p. 58, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 456.

pas tout d'abord par l'eau de baryte; le trouble n'apparaissait qu'au bout de quelques minutes. La quantité d'acide sulfurique qu'elle contenait devait donc être extrêmement faible. J'ai procédé aux expériences le plus rapidement possible et j'ai trouvé que cette dissolution conduisait exactement aussi bien qu'une dissolution de chlorure de potassium de même concentration, c'est-à-dire seulement $\frac{74,5}{32} = 2,33$ fois plus mal qu'un sel neutre qui aurait pour équivalent 32. Cette conductibilité est bien due à l'acide sulfureux en dissolution; pour l'expliquer par la présence d'acide sulfurique dans la liqueur, *il faudrait supposer qu'elle en contient environ* 7^{gr} *par litre*, c'est-à-dire 50 à 100 fois plus qu'on ne peut raisonnablement admettre qu'elle en contenait au moment des mesures.

L'acide sulfureux dissous conduit donc relativement bien.

Quand on abaisse à 0° la température de la dissolution d'acide sulfureux préparée à 20°, sa conductibilité diminue à peu près cinq fois moins que ne le ferait celle d'un sel neutre. *La production d'une quantité supplémentaire d'hydrate conducteur aux dépens d'acide sulfureux dissous (mais non combiné)* compense donc en partie l'augmentation normale de résistance qui résulte de l'abaissement de la température. Cet exemple me paraît complètement démonstratif.

c. Acide sulfurique. — L'acide sulfurique est particulièrement intéressant à étudier. On sait qu'il forme avec l'eau des combinaisons cristallisées

$$S^2O^6,HO, \quad S^2O^6,2HO, \quad S^2O^6,4HO.$$

On admet encore d'ordinaire l'existence d'un hydrate $S^2O^6,6HO$, correspondant aux proportions d'acide monohydraté et d'eau qui subissent par leur mélange la plus grande contraction. Tout le monde sait que l'eau acidulée

par l'acide sulfurique conduit très bien et que la conductibilité des mélanges d'acide sulfurique et d'eau offre des anomalies singulières : par exemple, d'après M. Becker ([1]), elle présente un maximum pour un mélange dont la densité est de 1,25.

J'ai pris une dissolution d'acide sulfurique au $\frac{1}{30}$, et j'y ai ajouté autant d'eau qu'elle en contenait déjà, puis j'ai continué de la même manière, doublant toujours la quantité d'eau, jusqu'à obtenir une dilution extrême. La résistance spécifique de la liqueur se multiplie à chaque addition d'eau par un coefficient λ, variable avec la dilution initiale, comme l'indique le Tableau suivant :

…centration initiale	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{60}$	$\frac{1}{120}$	$\frac{1}{240}$	$\frac{1}{480}$	$\frac{1}{960}$	$\frac{1}{1920}$	$\frac{1}{3840}$	$\frac{1}{7680}$
....	1,917	1,894	1,867	1,856	1,849	1,854	1,881	1,942	2,002

λ présente un minimum pour une dilution initiale voisine de $\frac{1}{500}$. On ne voit pas comment une variation de ce genre serait susceptible d'être expliquée autrement que par *un changement de la nature de l'électrolyte* (c'est-à-dire de l'hydrate dissous).

On peut se demander quelle est la constitution de cet hydrate pour une concentration de la liqueur et une température données. Il est difficile de répondre à cette question d'une manière complète. Toutefois les mesures de conductibilité et les observations de Hittorf sur l'inégal appauvrissement des solutions d'acide sulfurique aux deux pôles d'un voltamètre peuvent nous renseigner sur ce qui se passe à la limite.

Nous supposerons que l'hydrate dissous est l'un des trois hydrates

$$S^2O^6,2HO,\quad S^2O^6,4HO,\quad S^2O^6,6HO$$

et représente, pour la conductibilité, un nombre d'équiva-

([1]) Becker, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1850 et 1851.

lents de sel neutre normal égal au nombre d'équivalents d'hydrogène qu'il contient. Nous calculerons dans chacune de ces hypothèses : 1° le rapport théorique ρ de la conductibilité de solutions d'acide sulfurique et de chlorure de potassium de même concentration ; 2° le nombre n qui indique la perte de concentration au pôle négatif; et nous comparerons ces valeurs calculées aux nombres fournis par l'expérience.

1° *Hydrate* $S^2O^6, 2HO$. — L'électrolyse doit être normale ($n = 0,5$). Le rapport ρ est $\frac{49}{74,5} = 0,658$.

$$\rho_1 = 0,658, \quad n_1 = 0,5.$$

2° *Hydrate* $S^2O^6, 4HO$. — Quand $1^{éq}$ d'hydrogène et $1^{éq}$ d'oxygène ont apparu aux deux pôles, la quantité d'acide électrolysée est moitié moindre que dans le cas précédent; la résistance théorique et aussi la perte de concentration au pôle négatif doivent être moitié moindres.

$$\rho_1 = 0,329, \quad n_2 = 0,25.$$

3° *Hydrate* $S^2O^6, 6HO$. — On trouvera de même

$$\rho_3 = 0,226, \quad n_3 = 0,167.$$

Or voici le résultat des mesures de conductibilité que j'ai effectuées :

Concentration.	$\frac{1}{20}$.	$\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{4000}$.
r.......	0,329	0,307	0,272	0,232

La limite de r (pour une concentration nulle) paraît se confondre avec ρ_3. L'hydrate électrolysé serait donc

$$S^2O^6, 6HO.$$

Les mesures de n effectuées par Hittorf sont les suivantes [1] :

S...	0,5574	1,4383	5,415	23,358	97,16	161,4
n...	0,400	0,288	0,174	0,177	0,212	0,206

(1) S, poids d'eau uni à 1^{gr} d'acide.

Malheureusement ces mesures n'ont pas été poussées aux dilutions extrêmes, et nous avons vu que la nature de l'hydrate se modifie encore pour des concentrations inférieures à $\frac{1}{300}$. En tout cas, la dernière valeur de n $\left(\text{concentration } \frac{1}{162,4}\right)$ est intermédiaire à n_2 et à n_3. Les inductions tirées de la valeur de n confirment donc, d'une manière générale, celles que nous avons obtenues par les valeurs de r. Il est curieux qu'une même hypothèse rende compte, dans le cas actuel, de l'anomalie de l'électrolyse et de celle de la conductibilité.

Rappelons que M. Bourgoin ([1]), à la suite d'expériences analogues à celles de Hittorf, avait déjà proposé de considérer $S^2O^6,6HO$ comme l'hydrate d'acide sulfurique décomposé par le courant.

d. Acides minéraux divers. — Hittorf a étudié l'électrolyse des acides chlorhydrique, iodhydrique et bromhydrique.

Tous ces acides forment avec l'eau des combinaisons définies, comme l'acide sulfurique; tous présentent une électrolyse anormale dans le même sens que lui, c'est-à-dire que la perte de concentration au pôle négatif est très inférieure à 0,5; tous enfin sont doués d'une conductibilité exceptionnellement grande, eu égard à leur équivalent. L'acide chlorhydrique, dont l'équivalent est 36,5, est, de tous les électrolytes connus, celui dont les dissolutions conduisent le mieux.

J'ai employé une dissolution d'acide chlorhydrique pur contenant $\frac{1}{3,288}$ de son poids de gaz : elle m'a servi comme liqueur primitive pour préparer les liqueurs $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{4000}$ que j'ai comparées aux dissolutions de chlorure de

---

([1]) BOURGOIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV.

potassium de même concentration nominale. Les rapports r ont été

$$0,485, \quad 0,489, \quad 0,515 \quad \text{et} \quad 0,531,$$

qui, ramenés à une même concentration vraie, deviennent

$$0,147, \quad 0,149, \quad 0,157 \quad \text{et} \quad 0,161.$$

Le rapport $\frac{36,5}{74,5}$ des équivalents est 0,49, dont le tiers 0,163 se confond sensiblement avec le rapport observé : $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique représente donc $3^{éq}$ d'un sel neutre, comme $1^{éq}$ d'acide sulfurique SO^3HO.

Les valeurs de n trouvées par Hittorf sont

S.	2,9083	9,863	36,222	82,261	140,99	321,343	2125,[illegible]
n.	0,319	0,193	0,168	0,161	0,171	0,216	0,[illegible]

Ces valeurs de n varient avec la concentration, à peu près comme pour l'acide sulfurique, et la limite de n se trouve comprise entre $n_2 = 0,25$ et $n_3 = 0,167$.

Nous serions donc conduits à admettre que l'électrolyte contenu dans une dissolution très étendue d'acide chlorhydrique n'est point HCl, mais bien une combinaison d'acide chlorhydrique et d'eau *contenant* $3^{éq}$ *d'hydrogène basique*. Dans cette hypothèse, quand $1^{éq}$ d'hydrogène se dégage au pôle négatif, $1^{éq}$ de chlore se dégage au pôle positif, mais le tiers seulement de cette quantité serait fourni par l'électrolyse, le reste proviendrait d'une réaction secondaire, celle de l'oxygène électrolytique sur l'acide chlorhydrique environnant le pôle positif.

On ne connaît pas l'hydrate $HCl + 2HO$; mais l'acide chlorhydrique forme avec l'eau divers hydrates plus complexes, par exemple $HCl + 4HO$, $HCl + 13HO$. Doit-on supposer que ces hydrates ne subsistent pas intégralement pour des dilutions extrêmes ?

L'acide azotique, qui n'a pas été étudié par Hittorf, est, comme les acides sulfurique et chlorhydrique, un excellent

conducteur, représentant aussi à la limite $3^{éq}$ d'un sel neutre; ce qui conduirait à admettre dans les liqueurs très diluées l'existence d'un hydrate $AzO^5, 3HO$. On pourrait être tenté de généraliser, puisque les résistances de ces trois acides se trouvent dans le rapport de leurs équivalents; mais cette relation, tout accidentelle, ne se retrouve pas pour les autres acides minéraux. Ainsi j'ai préparé une dissolution d'acide chromique cristallisé pur, que j'ai successivement étendue au $\frac{1}{20}$, au $\frac{1}{200}$, au $\frac{1}{1000}$ et au $\frac{1}{4000}$. Les valeurs correspondantes de r sont

$$0,400, \quad 0,416, \quad 0,426, \quad 0,494,$$

Le rapport ρ des équivalents de l'acide chromique et du chlorure de potassium est

$$0,674 = \frac{3}{2}(0,450).$$

Aux dilutions extrêmes, $1^{éq}$ d'acide chromique paraît donc représenter $1^{éq},5$ d'un sel neutre, ou seulement la moitié de $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique, azotique ou sulfurique. L'acide chlorique se comporte comme l'acide chromique. Il n'y a donc pas de loi générale à chercher en dehors de celle que j'ai énoncée ci-dessus, relativement à l'existence et au rôle des hydrates salins auxquels il faut attribuer la conductibilité des acides.

Les dissolutions d'acide borique hydraté $BoO^3, 3HO$, sont isolantes. Il est vraisemblable que cet hydrate n'a pas la constitution ordinaire des sels, pas plus que certains acides organiques dont nous allons nous occuper.

e. Acides organiques. — Parmi ces acides, l'acide pyrogallique en dissolution s'est montré isolant, comme le phénol ou l'acide borique.

Les acides de la série grasse, bien que contenant de l'eau ($C^4H^4O^4$ par exemple), ne sont pas des électrolytes,

mais ils le deviennent quand on les dissout dans l'eau. Beaucoup d'autres acides organiques doivent être dans le même cas.

Voici les résultats numériques que j'ai obtenus. La dernière colonne du Tableau donne la valeur théorique ρ du rapport *r*, calculée en supposant que l'acide représente un nombre d'équivalents de sel neutre égal à son degré de basicité.

Nom de l'acide.	Formule.	Valeurs de r pour des concentrations de $\frac{1}{200}$.	$\frac{1}{1000}$.	$\frac{1}{5000}$.	ρ.
	Acides monobasiques.				
Acide acétique..............	$C^4H^4O^4$	25,815	12,664	6,744	0,805
» benzoïque............	$C^{14}H^6O^4$	»	7,410	4,018	1,635
» salicylique............	$C^{14}H^6O^6$	»	2,095	1,373	1,852
» picrique............	$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$	1,142	1,134	1,214	3,074
	Acides bibasiques.				
Acide succinique............	$C^8H^6O^8$	11,610	6,738	3,682	0,792
» oxalique............	$C^4H^2O^8 + 4HO$	0,796	0,674	0,648	0,846
» malique............	$C^8H^6O^{10}$	6,182	3,125	1,889	0,899
» tartrique............	$C^8H^6O^{12}$	4,237	2,300	1,409	1,007
	Acide tribasique.				
Acide citrique............	$C^{12}H^8O^{14} + 2HO$	5,898	3,159	1,971	0,940

A l'exception des acides oxalique et picrique qui sont bons conducteurs et se rapprochent à ce point de vue des acides minéraux, les autres acides conduisent mal en dissolutions concentrées, et leur conductibilité spécifique varie dans un rapport énorme avec la dilution. Ces variations sont hors de toute proportion avec celles qu'on observe pour les sels, même pour les sulfates hydratés (p. 447) ou pour les sels minéraux de ces mêmes acides organiques (p. 475). Prenons pour exemple l'acide acétique qui isole quand il est pur; en dissolution même très étendue, il conduit beaucoup plus mal que n'importe quel acétate. Il est naturel de penser que la conductibilité qu'il acquiert dans les dissolutions très étendues est la conséquence d'une combinaison partielle avec l'eau, limitée pour chaque dilution comme la combinaison que ce même acide contracterait avec un alcool pour former un éther. Il en est vraisemblablement de même pour les autres acides contenus dans le Tableau ci-dessus.

Ainsi toutes les observations qui précèdent concordent pour établir que les acides ne sont des électrolytes qu'autant qu'ils contractent avec l'eau des combinaisons comparables à des sels. Je vais établir la même proposition pour les bases.

2° BASES.

L'aniline, la toluidine pures du commerce à la dose de $\frac{1}{200}$, augmentent à peine la conductibilité de l'eau distillée. L'ammoniaque pure, malgré sa grande solubilité, ne possède en dissolution qu'une conductibilité très faible, 110 fois moindre environ que celle que caractériserait un sel d'équivalent égal à 17. Tout le monde est en effet d'accord pour reconnaître que la dissolution de l'ammoniaque dans l'eau n'est pas accompagnée d'une combinaison proprement dite : on n'a pas isolé de composé d'ammoniaque et d'eau en proportions définies.

Au contraire, les bases alcalines ou alcalino-terreuses forment en général avec l'eau plusieurs combinaisons définies. La potasse, par exemple, a fourni les hydrates

$$KO,HO, \quad KO,5HO, \quad 4KO,HO + 2HO;$$

la soude, les hydrates

$$NaO,HO, \quad 2NaO,HO + 14HO, \quad 2NaO,HO + 6HO.$$

Ces bases, en dissolution, conduisent mieux que ne le feraient des sels neutres, ayant l'équivalent du monohydrate. Ainsi j'ai trouvé que, pour les dilutions extrêmes, le rapport $\frac{r}{\rho}$ de la résistance effective des dissolutions de ces bases à leur résistance, calculée dans l'hypothèse des monohydrates, avait vers 15° les valeurs suivantes :

	$\frac{r}{\rho}$.
Lithine	0,641
Chaux	0,702
Soude	0,650
Potasse	0,591
Baryte	0,598
Oxyde de thallium	1,000

Ces valeurs de $\frac{\rho}{r}$ sont variables d'une base à une autre. J'ai fait à cet égard des mesures nombreuses et qui ne laissent subsister aucun doute, en particulier pour la baryte et la chaux, dont il est facile d'avoir des dissolutions pures, essentiellement exemptes de carbonates. L'erreur des valeurs de $\frac{\rho}{r}$ pour ces deux bases ne peut excéder une unité du deuxième rang, et la différence des deux nombres 0,702, 0,598 est déjà plus de dix fois supérieure à cette limite.

Ainsi nous sommes autorisés à conclure que l'hydrate électrolysé n'est exactement le monohydrate que pour une seule des bases étudiées, l'oxyde de thallium. Celle-ci a été employée en cristaux très purs, et il n'y a pas de doute sur l'exactitude des résultats. Pour les autres bases, on a certainement affaire à des hydrates supérieurs partiellement dissociés.

Ces conclusions seront confirmées par l'étude de la variation de la conductibilité de ces substances avec la température.

Des acides et des bases anhydres, il convient de rapprocher l'eau, le type des oxydes indifférents, et d'observer qu'elle ne devient un électrolyte qu'en formant des combinaisons salines.

Les acides isolants (acides arsénieux, borique, etc.) et les corps comme le phénol ou l'aldéhyde qui, sans être des acides, peuvent cependant former des combinaisons analogues à des sels, fournissent ainsi des corps conducteurs, même quand la base est l'ammoniaque dont les dissolutions sont isolantes. Ainsi le borate d'ammoniaque, l'aldéhydate d'ammoniaque, le phénate d'ammoniaque en dissolution possèdent une conductibilité analogue à celle des dissolutions aqueuses d'acide acétique ou succinique. Par exemple, l'aldéhydate d'ammoniaque cristallisé ($C^4H^4O^2,AzH^3$), aux dilutions de $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{4000}$, a donné pour r les valeurs 42,079, 16,068, 4,825, rapidement décroissantes avec la dilution. Le rapport théorique ρ pour un sel neutre qui aurait l'équivalent de l'aldéhydate d'ammoniaque serait 0,819.

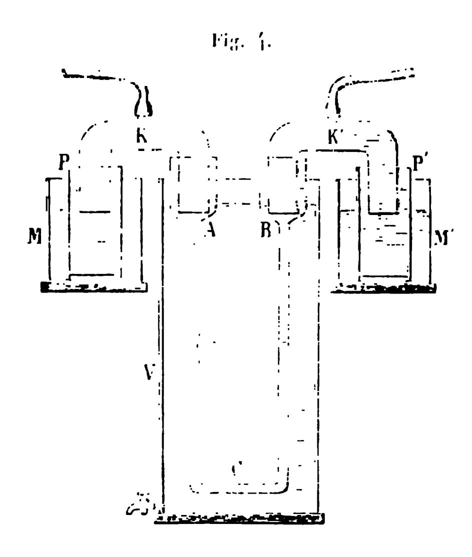
IX. — Influence de la température.

Tous les résultats consignés dans ce Mémoire ont été obtenus à la température de l'air du laboratoire, qui a varié de 12° à 18°. Pour effectuer des comparaisons à des

températures différentes, j'ai dû modifier la disposition expérimentale de la manière suivante :

Le siphon *a* (*fig.* 1, p. 439) est remplacé par un tube capillaire en verre mince ACB (*fig.* 4), terminé par deux entonnoirs vernis à la gomme laque. Ce tube plonge dans un vase V d'environ 6^{lit} de capacité, que l'on remplit d'eau refroidie au contact de la glace ou chauffée à une

Fig. 4.



température inférieure à 60°. Deux très gros siphons en verre K, K', que l'on remplit par aspiration, mettent les entonnoirs en communication avec l'intérieur des vases poreux P, P', pleins du même liquide que le tube : c'est à l'intérieur de ces vases poreux que l'on prend les dérivations à l'aide des flacons électrodes précédemment décrits (*fig.* 2, p. 441). Le siphon *b* contenant la deuxième colonne liquide est remplacé par un tube A'B'C' disposé comme ABC.

La résistance R, que l'on mesure entre les orifices *o*, *o'* des deux flacons électrodes, se compose : 1° de la résis-

tance R_1 de la colonne liquide du tube capillaire ABC portée à une température T uniforme et bien connue; 2° de la résistance r_1 des siphons K, K' dont la température inconnue est intermédiaire à la température T et à la température θ de la salle où l'on opère, et de la résistance r_2 qui est comprise entre l'orifice des siphons dans les vases poreux et l'orifice des flacons électrodes : cette dernière est à la température θ. Les tubes A, B, C étaient assez étroits et les siphons K, K' assez gros pour qu'on pût faire abstraction de ces résistances parasites. Pour m'assurer que cette condition était remplie, après avoir mesuré la résistance totale $R_1 + r_1 + r_2$, comprise entre o et o', j'ai enlevé le tube ABC et j'ai fait plonger les siphons K, K', par leurs extrémités devenues libres, dans un vase contenant le même liquide que les vases poreux et les siphons. La nouvelle résistance ρ_1 comprise entre o et o' se compose de r_2 et d'une résistance supérieure à r_1; car, d'une part, la température est partout θ, et, d'autre part, on a ajouté à la résistance des siphons K, K' celle du vase qui les réunit. J'ai trouvé ainsi pour le rapport $\frac{\rho_1}{R_1 + r_1 + r_2}$ la valeur $\frac{1}{80}$; d'où il résulte que le rapport $\frac{r_1 + r_2}{R + r_1 + r_2}$ est certainement inférieur à $\frac{1}{100}$. L'erreur commise, en admettant que la résistance totale $R + r_1 + r_2$ est portée dans chaque expérience à la température T de ABC, rentre donc dans l'ordre de grandeur des erreurs inévitables de l'expérience.

a. Sels neutres normaux. — La loi énoncée (p. 444) ne peut évidemment être vraie que si la résistance de tous les sels neutres en dissolution varie de la même manière avec la température. Pour savoir ce qu'il en est, j'ai formé les deux résistances à comparer d'une même dissolution saline, et j'ai porté successivement chacune d'elles à des températures qui ont varié arbitrairement de 2° à 44°.

J'en ai déduit la loi de la variation de la conductibilité avec la température. Voici les résultats que j'ai obtenus :

1° La conductibilité c_t d'un sel neutre en dissolution très étendue croît proportionnellement à l'élévation de la température, d'après la formule

$$c_t = c_0(1 + kt).$$

2° Le coefficient k est le même pour tous les sels neutres normaux [1]. On s'en convaincra par l'examen du Tableau suivant :

Nature du sel.	Concentration.	k.	Nombre d'expériences.
KCl	$\frac{1}{200}$	0,0336	18
	$\frac{1}{1000}$	0,0332	9
	$\frac{1}{5000}$	0,0333	2
AzH^4Cl	$\frac{1}{200}$	0,0349	11
KO, SO^3	»	0,0319	3
KO, CrO^3	»	0,0326	4
KO, AzO^5	»	0,0343	3
PbO, AzO^5	»	0,0358	3
AgO, AzO^5	»	0,0320	3
$CuO, SO^3 + 7HO$	»	0,0338	4
	Moyenne	0,033695	

Ainsi, la conductibilité de toutes les dissolutions étudiées est une même fonction de la température. Le rapport de ces conductibilités demeure donc invariable quand la température change, et la loi des équivalents, établie vers 15°, conserve, à une température quelconque, le même degré d'exactitude.

Ce résultat était, *a priori*, assez vraisemblable ; mais les

(1) M. F. Kohlrausch (*Wied. Ann.*, t. VI, p. 191 et suivantes) avait déjà observé que la variation de la conductibilité électrique avec la température est sensiblement la même pour un grand nombre de sels neutres en dissolution étendue. La plus faible concentration qu'il ait employée est $\frac{1}{20}$. La loi n'est rigoureuse que pour des dilutions supérieures.

expériences actuelles tirent un intérêt particulier de la valeur numérique trouvée pour le coefficient de variation k avec la température.

M. Grossmann [1] a déduit des expériences de MM. Kohlrausch et Grotrian, sur la conductibilité de divers chlorures et du sulfate de zinc en dissolution dans l'eau, et de celles de M. Grotrian sur le frottement intérieur des mêmes dissolutions, une loi dont voici l'énoncé : *Le produit de la conductibilité électrique par le frottement intérieur est, pour un même sel, au même état de dilution, indépendant de la température.* Pour les dilutions extrêmes que j'emploie, cet énoncé devient : *Le produit de la conductibilité électrique d'une dissolution saline par le frottement intérieur de l'eau est indépendant de la température,* ou, ce qui revient au même : *La conductibilité électrique varie proportionnellement à la quantité d'eau qui s'écoule dans un même temps à travers un même tube capillaire et sous une même pression.*

D'après Poiseuille [2], cette quantité d'eau varie proportionnellement au trinôme

$$(1) \qquad 1 + 0{,}0336793\,t + 0{,}000209936\,t^2,$$

tandis que, d'après l'ensemble de mes expériences sur les sels normaux, la conductibilité des dissolutions salines étendues varie proportionnellement au binôme

$$(2) \qquad 1 + 0{,}033695\,t.$$

Les limites de température des expériences de Poiseuille et des miennes sont très sensiblement les mêmes.

Il est impossible de ne pas être frappé de l'identité du coefficient principal, celui du terme en t, dans les formules

---

(1) GROSSMANN, *Wied. Ann.*, t. XVIII, p. 1119.

(2) POISEUILLE, *Mémoires des Savants étrangers*, t. XI, p. 433. Voir aussi le Rapport de Regnault sur le Mémoire de Poiseuille, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 50.

(1) et (2). Sans chercher, pour le moment, à interpréter la différence qui résulte de l'absence du terme en t^2 dans la formule de la conductibilité, il semble que l'on peut considérer comme démontré que *la résistance électrique des électrolytes est de la nature d'un frottement.*

Cette assimilation, proposée d'abord par M. G. Wiedemann [1], et adoptée en particulier par M. F. Kohlrausch, s'impose à nous si nous considérons que *l'électrolyse est un transport matériel des éléments du sel* à travers la masse inerte du dissolvant; ce transport ne peut s'effectuer sans chocs de molécule à molécule, c'est-à-dire sans dégagement de chaleur, et sans entraînement d'une portion du dissolvant.

Dans le cas de l'électrolyse normale, la liqueur s'appauvrit également aux deux pôles, ce qui signifie que la quantité d'eau transportée par chacun des ions est la même. La loi des équivalents s'interprète en admettant que la masse d'eau entraînée par l'électrolyse d'une molécule d'un sel neutre quelconque est indépendante de la nature du sel.

b. Sels neutres anormaux. — La variation de la conductibilité des sels neutres anormaux, avec la température, diffère un peu de celle des sels normaux. De 0 à 20° cette variation est très sensiblement proportionnelle à celle de la température, et le coefficient k présente, pour quelques-uns de ces sels à la dilution de $\frac{1}{200}$, les valeurs suivantes :

NaCl................	0,0346
NaO, AzO⁵...........	0,0345
NaI.................	0,0345
KO, 2HO, PhO⁵	0,0331

(1) *Voir* WIEDEMANN, *Die Lehre von der Elektricität* (3e édition de *Galvanismus und Elektromagnetismus*), t. II, p. 944 et suivantes. Braunschweig, 1883.

à peu près identiques à celles qui caractérisent les sels normaux.

Mais, quand la température s'élève davantage, les valeurs de k croissent, et il faudrait, pour représenter exactement la variation de la conductibilité, des formules à trois termes, telles que

$$c_t = c_0 (1 + \alpha t + \alpha' t^2).$$

Je n'ai pas cherché à calculer de formules de cette espèce; je me suis borné à déterminer la valeur moyenne de k de 0 à 50° : elle s'est trouvée égale à

$$0,036955.$$

Ainsi les sels anormaux, plus résistants que les sels normaux à la température ordinaire, augmentent de conductibilité un peu plus vite qu'eux, c'est-à-dire que *leur anomalie diminue quand la température s'élève.*

Rappelons que l'anomalie de la conductibilité est liée à celle de l'électrolyse, c'est-à-dire à l'inégalité de l'appauvrissement de la liqueur aux deux pôles. Tantôt c'est au pôle positif (phosphates acides), tantôt au pôle négatif (sels anormaux de soude) que la perte de concentration est la plus grande. L'excès d'eau transportée à l'un des pôles rend compte de l'accroissement de la résistance.

Il resterait à savoir pourquoi cet excès d'eau est transporté. Nous avons vu que, dans le cas des phosphates, l'eau est combinée à l'un des ions : elle se rend au pôle positif avec l'acide (p. 466). Pour des sels anormaux, tels que le chlorure de sodium, par exemple, on peut remarquer que, bien que le sel cristallise habituellement anhydre, on a pu isoler des hydrates définis en refroidissant suffisamment les dissolutions ($NaCl + 4HO$). On peut imaginer que de tels hydrates existent dans les dissolutions étendues. Une partie de l'eau combinée serait entraînée en excès dans l'électrolyse.

A l'appui de cette hypothèse, on peut observer que les sels hydratés, ou contractant avec l'eau des combinaisons définies (p. 447), sont très anormaux pour les dilutions médiocres, et qu'*ils s'approchent seulement de devenir normaux* à mesure que la dilution est de plus en plus grande.

On peut encore remarquer que les hydrates salins sont détruits par une élévation de température suffisante, et que l'anomalie de l'électrolyse diminue, d'après ce qui précède, quand la température s'élève au-dessus de 20°.

c. *Acides*. — Parmi les acides, l'acide sulfureux (*voir* p. 479) est celui qui a montré le plus faible accroissement de conductibilité avec la température ($k = 0,0085$ de 0 à 20°); puis vient l'acide sulfurique ($k = 0,0119$). Dans ces deux cas, il paraît bien évident que l'élévation de température dissocie de plus en plus complètement un hydrate très conducteur, de telle sorte que l'accroissement normal de la conductibilité (0,033) se trouve fortement diminué. Vers 100° l'acide sulfurique ne conduirait pas mieux qu'un sel neutre ordinaire.

Un assez grand nombre d'acides bons conducteurs présentent grossièrement une même loi de variation de la conductibilité de 0° à 50°. Le Tableau suivant indique la valeur du coefficient k de 0° à 20° et sa valeur moyenne de 0° à 50° :

Nature de l'acide.	Concentration.	k de 0 à 20°.	k Valeur moyenne de 0 à 50°.
Acide chlorhydrique.	$\frac{1}{657}$	0,0240	0,0229
Acide azotique	$\frac{1}{26}$	0,0219	0,0205
Acide azotique	$\frac{1}{260}$	0,0231	0,0232
Acide chlorique	$\frac{1}{517}$	0.0224	0,0205
Acide chromique....	$\frac{1}{200}$	0,0222	0,0208
Acide chromique. ..	$\frac{1}{1000}$	0,0214	0,0208
Acide oxalique.....	$\frac{1}{200}$	0,0224	0,0211
Acide picrique......	$\frac{1}{200}$	•	0,0202

La valeur de k présente un léger décroissement à mesure que la température s'élève, excepté pour l'acide azotique; mais les expériences sont insuffisantes pour permettre de calculer des formules à trois termes.

Une élévation de température de 0° à 50° modifie peu le rapport des conductibilités de ces divers acides; mais la valeur de k étant sensiblement les deux tiers de celle qui caractérise les sels neutres, la conductibilité de ces acides relativement aux sels diminue. Cette conductibilité était excessive (trois fois trop fort environ pour les acides chlorhydrique, azotique et picrique; une fois et demie trop forte pour les acides chlorique, chromique et oxalique): elle se rapproche progressivement de la valeur normale.

Voici maintenant les résultats fournis par les acides mauvais conducteurs :

Nature de l'acide.	Concentration.	k de 0 à 20°.	k Valeur moyenne de 0 à 50°.
Acide benzoïque....	$\frac{1}{1000}$	0,0306	0,0277
Acide citrique......	$\frac{1}{200}$	0,0309	0,0300
Ac. tartrique (droit).	$\frac{1}{200}$	0,0297	0,0286

Pour tous ces acides, k décroît quand la température s'élève. Cet effet est encore plus marqué avec l'acide acétique : la conductibilité varie assez rapidement pour que j'aie pu déterminer les coefficients d'une formule à trois termes

$$c_t = c_0(1 + 0,0305t - 0,000165t^2)$$

représentant la variation de la conductibilité de 0° à 50°.

Les acides benzoïque, citrique, tartrique et acétique conduisent plus mal que des sels neutres à la température ordinaire, et leur conductibilité s'écarte de plus en plus de la valeur théorique à mesure que la température s'élève davantage. Les acides bons conducteurs s'approchent au contraire de la conductibilité théorique. La seule conclu-

sion générale, *applicable à la fois aux acides bons et mauvais conducteurs,* c'est donc que leur conductibilité, comparée à celle des sels neutres, diminue quand la température s'élève : les combinaisons conductrices qu'ils forment avec l'eau se dissocient ou se détruisent : ils tendent à devenir monohydratés, s'ils forment des hydrates définis et stables, comme l'acide sulfurique ; à devenir anhydres s'ils ne contractent avec l'eau que des combinaisons incomplètes, comme l'acide acétique, par exemple.

d. Bases. — L'étude des bases conduit à une conclusion analogue. La potasse, la soude, la baryte et la chaux, que j'ai étudiées au point de vue de la température, obéissent sensiblement à une même loi.

Nature de l'acide.	Concentration.	k de 0 à 20°.	k Valeur moyenne de 0 à 50°.
Potasse	$\frac{1}{200}$	0,0274	0,0274
Soude	$\frac{1}{200}$	0,0290	0,0285
Baryte............	$\frac{1}{41}$	0,0302	0,0290
Chaux............	$\frac{1}{750}$	0,0304	0,0271

La valeur de k, constante pour la potasse et la soude, décroît un peu pour la baryte et la chaux ; pour toutes ces bases, elle est inférieure à celle qui caractérise les sels neutres. L'excès de conductibilité qu'elles présentent par rapport à la conductibilité théorique du monohydrate s'affaiblit donc lentement à mesure que la température s'élève, mais ne se réduirait pas encore à zéro pour la potasse et la soude, à la température d'ébullition de l'eau. Il est à remarquer que les monohydrates des bases que nous considérons sont stables, même à des températures élevées.

En résumé, je crois avoir établi que l'électrolyse des sels neutres est un phénomène simple et qu'il y a une loi

élémentaire des conductibilités, en harmonie avec la loi des équivalents électrochimiques; les exceptions apparentes ne font que nous révéler la complexité de certaines dissolutions qui ne sont pas directement comparables à celles du chlorure de potassium ou du sulfate de potasse, par exemple.

Une étude du même genre, étendue à un plus grand nombre de substances, ne jetterait probablement aucune lumière nouvelle sur la question. Il convient plutôt d'élargir le problème, tout en restreignant le nombre des corps étudiés, et de s'appuyer sur les résultats que l'on peut désormais regarder comme acquis, pour aborder le problème général de la conductibilité des dissolutions étendues ou concentrées. C'est de ce côté que je vais maintenant diriger mes efforts.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier M. J. Voisenat, élève ingénieur des télégraphes, qui m'a assisté avec beaucoup de zèle et d'intelligence pendant plusieurs mois. Son concours dévoué m'a été fort utile pour compléter les nombreuses mesures qu'exige un travail du genre de celui que j'avais entrepris.

MESURE DE LA CHALEUR SOLAIRE;

Par M. G. FRÖLICH.

Traduit des *Annalen der Physik*, par M. D. BERTHELOT.

On admet dans la Météorologie que la chaleur solaire est constante; cette opinion pourtant s'évanouit devant un examen plus attentif.

Il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner les événements dont la surface du Soleil est le théâtre; cet examen

révèle des modifications profondes et incessantes, qui, le fait est prouvé, influent d'une façon très notable sur le rayonnement calorifique de certaines régions du Soleil (taches et facules). D'ailleurs il est bien évident que le rayonnement calorifique total du Soleil doit se ressentir de ces modifications partielles.

Une preuve plus claire encore nous est fournie par la marche de la température à la surface de la Terre; on sait que la température moyenne reste la même en tous cas, ou tout au moins qu'elle exige des siècles pour varier. Mais la succession des températures, dans chaque cas particulier, est si irrégulière qu'il ne peut être question ici d'une marche périodique.

Et pourtant cette succession devrait être périodique, si la chaleur solaire était constante. C'est là, en effet, une conséquence immédiate du principe, que des causes périodiques doivent engendrer des phénomènes périodiques.

Si nous admettons que la chaleur solaire est constante (abstraction faite des variations séculaires), nous avons précisément là une cause qui agit périodiquement.

Il en résulte que, si les autres causes de la chaleur terrestre sont constantes, la température doit offrir une entière périodicité, quelles que soient d'ailleurs les complications presque infinies qui résultent de la distribution des continents et des mers, des mouvements de l'air ou des océans, des condensations et des évaporations, etc.

Or les autres causes de la chaleur terrestre sont constantes, ou du moins soumises seulement à des variations faibles et très lentes. Parmi ces causes, on peut citer la chaleur stellaire et la chaleur interne du globe.

Quant aux perturbations atmosphériques, elles exercent, il est vrai, une influence capitale sur la température de la Terre; mais, loin de la causer, elles en dépendent. La nature de cette dépendance pourrait être connue, si l'on établissait l'équation de l'équilibre atmosphérique.

Ces perturbations elles-mêmes devraient être périodiques, si la chaleur solaire était constante.

Des variations séculaires soit dans la chaleur du Soleil ou des étoiles, soit dans la constitution du sous-sol ou de la surface terrestre, soit enfin dans l'intensité du feu central, ne peuvent d'ailleurs rien modifier d'essentiel en pareille matière. Il aurait pu seulement, à la longue, en résulter quelques changements dans les éléments de la période de la température terrestre. Admettons que ces changements aient pu empêcher la température terrestre d'être, au sens mathématique, une fonction périodique; en tous cas, les variations numériques ainsi produites eussent été tout à fait secondaires, par rapport aux éléments de la période. Ainsi donc, on ne pourra jamais expliquer par là le contraste entre le cours réel de la température terrestre et le cours périodique qui devrait résulter de la constance de la chaleur solaire.

Ces considérations, si claires d'ailleurs qu'elles paraissent par elles-mêmes, semblent n'avoir pas excité jusqu'ici l'attention nécessaire. C'est ce qui décida l'auteur du présent Mémoire à rechercher si l'on ne pouvait pas démontrer l'existence des variations dans la chaleur rayonnée par le Soleil. A cet effet, il institua, à partir de 1879, une suite d'observations et d'expériences, qui l'amenèrent à son but dans l'été de 1883. Il parvint, de la fin de juin jusqu'au milieu d'octobre 1883, à exécuter des mesures précises, d'où il résulte que la chaleur rayonnée par le Soleil éprouve de notables variations, qui sont, suivant toute probabilité, étroitement liées à l'apparition des taches.

Je me propose de donner ici, tout d'abord, un aperçu sur la marche générale de ces observations et de ces expériences; puis je décrirai les instruments et les procédés employés lors des dernières mesures; enfin j'exposerai les résultats de ces mesures.

Ce travail n'est que la suite de mes recherches sur la

température des espaces interplanétaires, sur la chaleur du ciel (¹). Les observations réunies dans ces Mémoires, notamment sur la construction et l'usage de la pile thermo-électrique, ont été immédiatement utilisées pour le présent travail.

Au sujet de la méthode à suivre, il n'y a pas à hésiter; j'ai employé celle de Pouillet. J'ai mesuré à différentes hauteurs la chaleur solaire, pour déduire de là la chaleur que recevrait la Terre, si l'atmosphère était supprimée. C'est, d'ailleurs, la méthode dont j'avais déjà fait usage dans le travail précédemment cité, sur la chaleur que nous envoient les étoiles.

Une simplification de cette méthode par la mesure de la chaleur du *point d'opposition* fut bientôt reconnue inexacte et, en tous cas, impraticable dans notre climat.

Comme instruments de mesure, j'ai employé les piles thermo-électriques que j'avais construites pour observer la chaleur céleste, ainsi que le galvanomètre astatique à miroir de Siemens et Halske.

La difficulté capitale a consisté dans l'installation d'une unité mesure précise pour la chaleur rayonnante. J'ai employé d'abord une plaque de platine incandescent, puis une lampe électrique à incandescence, mais en vain. J'ai alors eu recours à des plaques à émission constante, chauffées à 100°. Ce procédé a donné enfin la précision désirable

Les mesures de la chaleur solaire furent faites : en septembre 1879, au sommet du Faulhorn en Suisse; durant l'hiver 1879-80, à l'Observatoire royal de Berlin; de 1880 à la fin de 1882, dans la villa de M. G. Hansemann; et, en 1883, dans une tour située à Westend, près de Berlin.

Je saisis cette occasion de témoigner à M. le Directeur Förster et à M. G. Hansemann tous mes remerciements

---

(¹) O. Frölich, *Répert. de Météor.*, 6, n° 1, Pétersbourg, 1876; et *Annales de Poggendorff*, supplément 8, p. 664; 1877.

pour le concours amical qu'ils m'ont prêté dans l'installation de mes expériences.

a. — Méthode générale.

On ne peut éliminer l'influence de l'atmosphère que si l'on admet que la succession des différentes couches atmosphériques durant l'observation est la même, quelle que soit la route que suivent les rayons. Il suit de là que l'on ne peut observer que par les jours clairs, quand une couche uniforme de nuages n'envahit, pour ainsi dire, jamais le ciel.

Quant au mode d'élimination, le plus simple est de considérer, ainsi qu'a fait Pouillet, l'atmosphère comme une couche unique et homogène. Dans ce cas, si j'appelle

W la quantité de chaleur solaire, reçue par une plaque exposée normalement à la direction des rayons;
S la valeur que prendrait cette quantité, s'il n'y avait pas d'atmosphère;
z le chemin des rayons à travers l'atmosphère;
H la hauteur de l'atmosphère;
R le rayon terrestre;
h la hauteur solaire;
α le coefficient d'absorption

$$W = S e^{-\alpha z},$$

où

$$z = -R\sin h + (R+H)\sqrt{1 - \left(\frac{R}{R+H}\right)^2 \cos^2 h}.$$

Développant αz, d'après les puissances de $\frac{H}{R}$,

$$\alpha z = \alpha H\left(\frac{1}{\sin h} - \frac{1}{2}\frac{H}{R}\frac{1}{\sin^3 h} + \frac{1}{2}\frac{H^3}{R^3}\frac{1}{\sin^5 h} - \ldots\right),$$

relation vraie tant que

$$\frac{2H}{R}\sin^2 h < 1.$$

L'exposant ne contient donc (abstraction faite des faibles hauteurs solaires) en premier ordre qu'une constante αH, et ce n'est qu'en second ordre qu'il dépend de la hauteur de l'atmosphère. La détermination de la chaleur solaire S est donc sensiblement indépendante de la hauteur de l'atmosphère.

Bien que cette formule ait représenté d'une façon suffisamment rigoureuse les expériences de Pouillet avec son pyrhéliomètre, il resterait à démontrer son exactitude pour des expériences plus précises.

Examinons en premier lieu l'influence de la division de l'air en différentes couches; admettons que le coefficient d'absorption varie suivant les couches. Soit z' le chemin des rayons; on a dans ce cas, pour la traversée de l'atmosphère, l'équation différentielle

$$\frac{dW}{dz'} = - \alpha W,$$

où α est fonction de z'; par suite,

$$\log W = - \int \alpha \, dz'.$$

Soit S la valeur de W quand on fait $z' = 0$,

$$W = S e^{-\int_0^{z} \alpha \, dz'},$$

Tenons ensuite compte de l'influence des longueurs d'onde sur l'absorption. Il faut partager les chaleurs W et S en différents termes correspondant aux longueurs d'onde λ_1, λ_2, λ_3, ...,

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \ldots,$$
$$W = W_1 + W_2 + W_3 + \ldots.$$

Pour chacune de ces grandeurs partielles, on a une équation différentielle de forme

$$\frac{dW_1}{dz'} = - \alpha_1 W_1.$$

La chaleur totale W est alors de forme

$$W = S_1 e^{-\int_0^z \alpha_1\, dz'} + S_2 e^{-\int_0^z \alpha_2\, dz'} + \ldots.$$

Il y aurait encore à considérer l'influence de la réflexion.

On voit que, pour tenir compte de toutes les données dont un examen attentif au point de vue théorique nous montre l'influence, il faudrait que nos connaissances sur la succession des couches atmosphériques, et notamment sur l'absorption de la chaleur par chacune de ces couches, fussent beaucoup plus avancées qu'elles ne le sont en réalité. Aussi ai-je dû abandonner ce mode de recherches et me décider à suivre une voie purement empirique : en d'autres termes, après avoir réuni un grand nombre d'observations, je les ai représentées par une formule empirique dont j'ai ensuite fait usage pour déterminer la chaleur solaire S.

Comme je l'expose plus bas, les mesures faites en 1881 et 1882 peuvent être représentées par une simple fonction exponentielle

$$\log W = \log S - a\zeta,$$

pour $\zeta = \frac{z}{H}$; en d'autres termes, la formule simple déjà employée par Pouillet suffit pour représenter mes expériences.

D'ailleurs, il serait possible qu'avec une atmosphère moins agitée, qui permettrait des expériences plus régulières, on trouvât que log W n'est pas exactement une fonction linéaire; toutefois le climat de Berlin empêchera toujours de répondre à cette question.

Dans les plus longues séries d'observations, quand celles-ci se prolongeaient jusqu'à de faibles valeurs de la hauteur solaire, l'expérience a révélé pour la courbe représentative de la fonction un écart bien marqué avec la

ligne droite; toutefois cet écart avait lieu tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Les écarts ne peuvent avoir leur cause que dans l'irrégularité de l'atmosphère; et notamment dans ce fait que, la hauteur solaire variant, l'éloignement des contrées que traversent les rayons avant d'arriver à l'instrument est toujours exagéré par l'observateur. Il arrive aussi par les jours les plus clairs et les plus tranquilles que les couches aériennes ne sont uniformes que dans la région de l'observateur : dans ce cas, pour de faibles hauteurs solaires, les rayons traversent des couches différentes.

En pareille circonstance, j'ai adopté invariablement la règle suivante : les observations faites quand le Soleil était peu élevé n'ont été prises en considération qu'autant que leurs courbes restaient conformes à peu près à la direction droite. Les observations faites quand le Soleil était plus élevé ont été constamment réunies ensemble dans les calculs. Naturellement il s'est trouvé des cas douteux où j'ignorais le moment précis auquel les observations cessaient de mériter confiance. Dans ces cas, j'ai recommencé plusieurs fois mes calculs, en admettant pour les séries des observations un plus ou moins grand nombre de termes. Au reste, les résultats sont à peu près les mêmes en toute hypothèse.

On conçoit que dans cette méthode une série d'observations exige un développement d'au moins quatre heures pour qu'on puisse en déduire avec quelque certitude la chaleur solaire. Pourtant cette circonstance ne se présente que rarement sous notre climat. Aussi me suis-je demandé s'il n'existait pas une autre méthode qui exigeât moins de temps.

Une telle méthode existe peut-être : il faudrait pour cela mesurer la chaleur du « point d'opposition ». Je nomme ainsi le point situé à la même hauteur du Soleil et dans le plan vertical déterminé par le Soleil et le

zénith. Il se peut qu'il existe entre l'émission du point d'opposition et la chaleur solaire mesurée sur la Terre une relation précise qui permettrait d'éliminer par une seule observation l'influence de l'atmosphère.

L'expérience a montré que cette méthode est impraticable dans notre climat.

b. — Méthode d'observation et instruments.

Les mesures calorifiques furent faites au moyen de la pile thermo-électrique et du galvanomètre à miroir.

Cette méthode me paraît toujours la plus sûre. Je sais bien que, récemment, Langley, dans son bolomètre, a mesuré la chaleur solaire, par la résistance de minces plaques métalliques et de fils de fer. Dans cette méthode, l'accroissement de charge de la batterie est un moyen d'augmenter à volonté la sensibilité apparente de l'instrument. Toutefois, pratiquement, ce détail ne tire pas à conséquence, parce que le développement de la chaleur est augmenté en même temps par le courant et par le phénomène de Peltier. Dans cette méthode d'ailleurs, comme dans la mienne, la sensibilité a ses limites dans les variations de température qu'éprouve l'enveloppe de l'appareil. A mon sens, il est impossible de remédier à cette imperfection, quelles que soient les précautions prises pour assurer la constance de la température de l'enveloppe. Langley me paraît ne pas avoir tenu assez compte de cette circonstance; et c'est ce qui me fait penser que ses recherches eussent aussi bien pu être faites au moyen d'une pile thermo-électrique.

Avec ma disposition, quand la sensibilité est entière, un millième de la chaleur solaire donne encore une déviation de $0^m,010$.

Dans la construction de la pile thermo-électrique, j'ai apporté successivement divers perfectionnements, qui ont

déjà été décrits dans le Mémoire précédemment cité, et que je vais rappeler brièvement.

Tout d'abord, il est impossible, pour toutes les recherches de cet ordre, d'obtenir des résultats numériques corrects avec une simple pile thermo-électrique de Melloni. Comme l'endroit où l'on place l'appareil ne peut pas être clos, les courants d'air faussent complètement les résultats.

Recouvrir la pile au moyen de mauvais conducteurs, ou de cloisons nombreuses, ne remédie pas à cette cause d'imperfection. La pile doit être complètement séparée de l'atmosphère ambiante; et, sauf du côté de la plaque qui reçoit la chaleur, on doit l'entourer d'une enveloppe à température constante.

La pile, composée de petites tiges, est ajustée au moyen de morceaux de liège dans un tube percé de trous; celui-ci est fixé par deux anneaux métalliques dans un tube de cuivre noirci intérieurement. Ce dernier est fermé à l'arrière par une lame de cuivre; à l'avant par une plaque de sel gemme poli, mastiquée à froid dans une gaine métallique. A ce tube est fixé un entonnoir : tube et entonnoir sont plongés dans un large cylindre de fer-blanc, dans lequel un courant d'eau uniforme maintient une température constante.

Dans mes précédentes observations, j'avais constaté que la chaleur rayonnée par l'entonnoir exerce, même quand le métal est poli le mieux possible, une influence considérable sur la pile. C'est pourquoi j'ai dû mettre cet entonnoir au nombre des objets dont on maintient la température constante.

Dans ce tube de cuivre s'engage latéralement un second tube de cuivre, qui communique avec le dehors et est fermé par un bouchon de gomme; ce tube contient le thermomètre recourbé à angle droit, ainsi que les tiges conductrices de cuivre. La première et la dernière tige de la pile sont reliées par des lames de maillechort élastiques, dans

lesquelles sont vissés les conducteurs de cuivre. Des fils de cuivre rattachent ceux-ci à des bornes de cuivre, qui communiquent elles-mêmes avec le galvanomètre par des fils de cuivre; de la sorte tout le circuit est en cuivre (sauf les plaques résistantes de maillechort intercalées dans l'appareil).

La plaque de sel gemme et la pile thermo-électrique peuvent être facilement enlevées et replacées, grâce à des dispositions spéciales.

L'ouverture de l'entonnoir est fermée par un couvercle métallique creux, dans le milieu duquel est pratiqué un trou que l'on peut fermer, comme le précédent, par un obturateur métallique creux. Le diamètre de ce trou est plus petit que celui de la face antérieure de la pile, de telle sorte que des rayons parallèles tombant par ce trou sur la face de la pile ne recouvrent pas entièrement cette face.

Dans les expériences ci-dessous relatées, je me suis borné à ouvrir le petit trou, aussi bien pour la chaleur solaire que pour la mesure normale. Je n'ai donc pas utilisé la réflexion de l'entonnoir.

L'intérieur du grand cylindre de fer-blanc, de même que les deux couvercles creux, sont constamment arrosés par un filet d'eau qui s'échappe d'un grand réservoir et y est ramené par une pompe. La seule chose nécessaire pour la précision des mesures, c'est que la température de l'espace vide qui entoure la pile soit partout la même. Cette température peut varier : mais il faut que le changement se fasse uniformément et aussi lentement que possible. La durée de la variation peut être réglée à volonté par l'augmentation ou la diminution de la masse d'eau du réservoir. Toute cette disposition permet, la pile étant installée à l'air libre, de mesurer la chaleur solaire à quelques millièmes près, la chaleur céleste à $\frac{1}{100}$ ou $\frac{2}{100}$ près.

Le cylindre de fer-blanc qui contient la pile est monté

à la façon d'un théodolite, avec deux axes de rotation et des vis micrométriques : ce qui permet de tourner la pile vers n'importe quel point du ciel. Pour les observations du Soleil, on adapte sur la face antérieure du cylindre un couvercle de bois dans lequel sont ajustées deux lentilles : l'une grande, l'autre petite.

La plus petite sert à diriger avec précision la pile vers le Soleil. L'image du Soleil est projetée sur une plaque de métal mince, sur laquelle est tracée une croix, et qui est supportée par le grand cylindre de fer-blanc. Une vis micrométrique sert à maintenir l'image sur la croix pendant tout le temps de l'opération.

La grande lentille sert à observer les environs du Soleil par le procédé de la chambre obscure. L'image est projetée sur un tableau blanc, percé d'un trou à la place du Soleil. De la sorte, l'œil n'est pas ébloui et peut suivre facilement tous les nuages qui passent. Grâce à ce procédé, on peut, même par un ciel nuageux, observer pendant les plus courtes éclaircies.

Durant les observations faites à l'air libre (Soleil ou Ciel), la pile et ses accessoires sont recouverts d'une petite cabane de bois. Celle-ci porte une ouverture circulaire, fermée par une jalousie, et qui correspond, d'une part à la fente d'une coupole astronomique, de l'autre à l'orifice de la pile.

La construction de la pile elle-même a été perfectionnée à plusieurs égards.

Dans la combinaison ordinaire antimoine-bismuth, l'antimoine a été remplacé par l'alliage zinc-antimoine, imaginé par Noë, grâce auquel la force électromotrice est environ triplée. Il est assez difficile de mouler les petites tiges de cet alliage à cause de leur manque de dureté. C'est pourquoi, au moment du coulage, j'ai placé dans le moule des fils de fer, qui forment à l'intérieur de la tige un noyau solide, sans paraître nulle part à la surface.

Il est difficile aussi de souder les tiges, faute d'obtenir une action assez rapide. Le métal à souder s'étend d'habibitude de plusieurs millimètres vers l'intérieur, au lieu d'occuper seulement la face antérieure de la pile. La chaleur est donc obligée de parcourir ce surplus, avant de produire ses effets. J'ai évité cet inconvénient en employant pour la soudure des plaques de cuivre très minces; celles-ci furent placées sur la face antérieure des tiges, sans recouvrir complètement cette face; par suite, toute la chaleur agit à la fois sur l'ensemble de la soudure, et l'opération est bien plus vite achevée.

Qu'il me soit permis enfin de mentionner ici un préjugé fort répandu, d'après lequel une pile thermo-électrique est d'autant plus sensible qu'elle compte plus d'éléments. Un simple calcul suffit pour montrer que son action sur le barreau aimanté est maximum quand la résistance de la pile est égale à celle du galvanomètre (la capacité électrique de la pile et celle du fil enroulé autour du galvanomètre étant données). Le maximum ne dépend donc que de cette capacité, et l'on peut, avec un petit nombre d'éléments, obtenir le même résultat qu'avec un grand nombre, si l'on règle la longueur du fil du galvanomètre d'après la pile.

La pile employée par moi offre une face antérieure de 225^{mmq} de surface; elle comprend neuf tiges, dont chacune présente une face antérieure de 25^{mmq}. Quant à la longueur de ces tiges, je l'ai à dessein choisie très grande. Les deux faces de la pile ont été noircies avec la flamme d'une petite lampe à pétrole.

Melloni et ses successeurs se sont toujours bornés, je crois, à observer la première indication du galvanomètre, celle qui a lieu au moment où l'on expose la pile à l'action de la source de la chaleur. Cette méthode peut donner lieu à des erreurs, quand l'aiguille est déjà en mouvement, au moment où l'on enlève le couvercle, ou quand l'on n'ôte

pas celui-ci assez rapidement. Dans toutes mes observations j'ai attendu l'état stationnaire, ce qui durait toujours au moins deux minutes.

Quand la source de chaleur varie constamment, comme il arrive pour le Soleil, il existe toujours entre l'action de la source et la déviation du galvanomètre un petit retard. C'est pourquoi il faut introduire dans la valeur de la déviation une correction destinée à obtenir la valeur de la déviation qui correspond à la valeur momentanée de la chaleur solaire. Cette correction est mentionnée dans l'Ouvrage cité plus haut. Soient s la déviation, δ le décrément logarithmique de la pile, t le temps; la déviation S, qui correspond à la valeur momentanée de la source de chaleur, est alors

$$S = s + \frac{1}{\delta}\frac{ds}{dt};$$

on peut donc calculer S, connaissant la déviation momentanée, et le temps employé aux déviations suivantes, δ étant préalablement connu.

Dans les mesures de la chaleur solaire, ou dans les mesures des unités, cette correction était négligeable; c'est pourquoi j'adoptai comme mesure la déviation après deux minutes et demie.

Pour diminuer autant que possible la variation de résistance du circuit due au changement de température, on y intercala autant de maillechort qu'on pouvait le faire sans diminuer la sensibilité de la mesure. Dans la détermination de la chaleur solaire, ce maillechrot représentait les $\frac{30}{31}$; dans la détermination de la chaleur normale, la moitié environ de la résistance totale.

Je dois encore mentionner un phénomène extraordinaire qui est resté inexpliqué, mais qui paraît dû à la pile elle-même : c'est ce que j'appellerais volontiers « la variation négative ».

Plus les mesures devenaient précises, plus il était manifeste que les déviations de la pile, sous l'influence d'une source de chaleur, ne tendaient pas asymptotiquement vers une valeur déterminée : elles atteignaient, après deux ou trois minutes, un maximum, puis repassaient successivement par les mêmes valeurs. Inversement, quand le couvercle était replacé, elles ne tendaient pas vers le zéro asymptotiquement, mais le dépassaient pour prendre des valeurs négatives; après cinq minutes environ se produisait un minimum, puis l'aiguille revenait au zéro. Il faut remarquer que cette déviation anormale n'atteignait, sous l'influence d'une source de chaleur, qu'un centième de la déviation totale, tandis que la déviation du minimum se montait à plusieurs centièmes.

La cause de ce phénomène n'est pas dans la plaque de sel gemme. On ne saurait l'expliquer non plus en examinant au point de vue théorique l'influence de la chaleur sur la pile. Il semble que cette particularité s'est révélée peu à peu durant un emploi de la même pile pendant quatre années. Je n'ai rien observé de tel dans une pile fer-maillechort; aussi est-il possible que ce phénomène soit dû à des actions moléculaires des métaux employés : bismuth d'un côté, alliage de zinc et d'antimoine de l'autre.

N'ayant pu supprimer ce phénomène, j'en ai tenu compte dans mes calculs, et j'ai adopté comme mesure de la chaleur d'une source la déviation maxima, qui se produit au bout de deux minutes et demie.

Comme on peut aisément le penser, la pile thermo-électrique était déjà le siège d'un courant propre, dû à ce que, malgré toutes les précautions prises, la température de l'eau n'était pas la même dans toutes les parties du cylindre de fer-blanc. Ces courants propres de la pile sont presque négligeables quand on mesure la chaleur solaire, par suite de la grande valeur de la résistance interposée ; lors de la

mesure normale ils représentent au contraire une des principales difficultés à surmonter. En pareil cas, je n'ai jamais soustrait la pile à l'action d'une source de chaleur avant que son courant propre fût devenu constant, ou du moins qu'il variât d'une façon lente et précise.

Pour ce qui concerne le galvanomètre à miroir, il fallait rechercher : une sensibilité considérable et autant que possible constante; une constance suffisante du zéro ; la plus grande insensibilité par rapport aux secousses de la maison, et une proportionnalité rigoureuse dans les indications. L'ensemble de ces exigences n'est, à mon avis, rempli que par le galvanomètre astatique à miroir de Siemens et Halske.

La plus grande sensibilité ne peut être atteinte que si le système des aiguilles aimantées est astatique, et si chacune des deux aiguilles est entourée de courants circulaires. On peut, il est vrai, obtenir une aussi grande sensibilité avec un barreau unique, en contrebalançant l'action de la Terre au moyen d'un barreau auxiliaire ; mais, dans ce cas, on ne saurait plus compter ni sur la fixité du zéro, ni sur une sensibilité constante. Pour obtenir un bon retour au zéro et une sensibilité invariable (durant une demi-journée au moins), il faut que le système soit rendu astatique faiblement, et sans dépasser un point précis. C'est le cas pour l'instrument de Siemens et Halske. Le barreau auxiliaire n'est employé par eux que pour augmenter et diminuer un peu le degré d'astaticité, et pour amener l'aiguille au repos.

Pour amortir les oscillations, on a le choix entre l'influence de masses de cuivre, ou la résistance de l'air, comme dans le galvanomètre de Thomson.

Le dernier de ces deux procédés présente l'inconvénient que les ailettes destinées à l'amortissement sont très longues en comparaison du barreau aimanté. Si de plus on choisit un barreau très léger, comme dans l'appareil de

Thomson, il en résulte un manque de stabilité : il peut se produire des oscillations autour d'un axe horizontal, notamment par suite des secousses imprimées au système. Ces oscillations à elles seules ne pourraient amener que des déviations verticales de l'image sur l'échelle graduée ; mais, comme elles sont toujours accompagnées de rotations autour de la verticale, il en résulte des déviations horizontales de l'image qui troublent les mesures.

Pour rendre l'image indifférente aux secousses, il importe essentiellement de supprimer les ailettes, d'augmenter le poids de l'aimant et de placer le miroir au milieu du système des deux barreaux. La rapidité de l'amortissement électrique, qui se rattache à ces détails de construction, est certainement portée à son maximum par l'emploi de l'aimant Siemens.

On emploie universellement aujourd'hui un fort amortissement avec rapprochement de l'état apériodique. L'appareil Siemens-Halske, quand il fonctionne normalement, fait trois oscillations; la durée de chacune est d'environ sept secondes ; il faut donc environ vingt secondes pour arriver au repos.

Pour des travaux précis, le système employé par Thomson, et qui consiste à projeter sur un écran les rotations de l'aimant, me paraît sujet à critique. Je crois qu'on n'arrivera jamais ainsi à atteindre la précision et la sûreté des lectures faites avec une lunette.

L'emploi de miroirs concaves est contraire au but à atteindre; ceux-ci n'ont aucune raison d'être, sinon la difficulté de polir des miroirs plans de très faible épaisseur; ils ont le grave inconvénient de ne donner des images qu'à une distance déterminée.

L'échelle doit toujours être éloignée de deux mètres au moins du miroir si l'on ne veut pas renoncer à la propriété caractéristique du galvanomètre à miroir : savoir la proportionnalité des indications. De là résulte la nécessité

d'employer des miroirs plans de grandeur suffisante, et par suite d'avoir un système d'aimants suffisamment pesant et fixe. De plus, il est utile de remédier, par la torsion du fil, à la diversité des facteurs proportionnels des deux moitiés de l'échelle.

Il est tenu compte de toutes ces remarques dans l'appareil de Siemens et Halske; et je doute que l'on puisse obtenir avec un autre instrument de pareils résultats. La meilleure preuve de cette assertion m'est fournie par les expériences de Kirchoff et Hansemann [1], dans lesquelles les actions secondaires ont pu être évaluées avec une telle sûreté qu'on atteignit pour les indications une précision de $0^{mm},1$.

Dans mes observations, il suffisait d'obtenir des indications à $0^{mm},5$ près. D'ailleurs il eût été impossible d'obtenir plus, par suite de l'installation du galvanomètre au premier ou au second étage, et de la fâcheuse influence des rues voisines.

Il me reste encore à exposer comment j'ai estimé la hauteur solaire et le rapport ζ (rapport du chemin parcouru par les rayons à la hauteur de l'atmosphère). Bien que mon appareil me permît de mesurer à peu près la hauteur solaire, je me suis décidé à la calculer au moyen d'une montre réglée avec précision sur le temps civil. Pour déduire la hauteur solaire de l'heure, j'ai employé les Tables de logarithmes à cinq décimales de Bremiker. Enfin, pour évaluer le rapport ζ, la hauteur solaire étant connue, j'ai employé les formules de la page 504, dans lesquelles il fallait introduire une hypothèse pour obtenir la hauteur de l'atmosphère, j'ai admis, avec Pouillet, que l'on a

$$\frac{H}{R} = \frac{1}{80}.$$

(1) Kirchoff et Hansemann, *Wied. Ann.*, IX; 1880.

c. — Mesure normale.

Plusieurs tentatives furent faites d'abord afin de prendre un corps brillant comme étalon de mesure pour la chaleur rayonnante : j'employai successivement une plaque de platine chauffée à blanc, puis des lumières électriques à incandescence.

Un disque de platine de $0^m,030$ de diamètre, de $0^m,010$ d'épaisseur, du poids de 160^{gr}, muni d'un petit anneau qu'on y avait soudé, fut placé à une distance convenable de la pile, au-dessus d'une lampe à benzine librement suspendue : on le porta au rouge blanc; la chaleur qu'il rayonnait fut mesurée au moyen de la pile, puis il fut jeté immédiatement dans un calorimètre à eau dont on mesura la température.

La surface de la plaque fut, avant chaque expérience, lavée à l'eau régale, de sorte que son aspect extérieur (cristallin) demeurait toujours le même.

La lampe à benzine était une modification d'une lampe qu'on trouve dans le commerce et qui est fondée sur le même principe que l'éolipyle. La lampe employée développait une chaleur intense et suffisamment constante.

Le calorimètre consistait dans un vase de fer-blanc rempli d'eau, et muni d'un thermomètre et d'un agitateur : ce dernier se composait d'un cône de métal battu, que l'on pouvait faire monter ou descendre. Le disque de platine, aussitôt la chaleur mesurée, était précipité mécaniquement dans ce cône, glissait au milieu de celui-ci, et mettait en mouvement une soupape, qui se refermait sur le tout, empêchant ainsi le mouvement de l'air ou de la vapeur d'eau.

Cette méthode, bien qu'elle eût été étudiée depuis longtemps, parut donner tout au plus une précision de 3 ou 4 pour 100, de sorte qu'elle fut abandonnée.

L'emploi de lampes électriques à incandescence, accom-

pagné de la mesure de l'énergie électrique, parut être préférable.

Un fil de charbon, enfermé dans une enceinte de verre où règne le vide, et rendu incandescent par le passage d'un courant, émet une quantité de chaleur rayonnante proportionnelle à l'énergie du courant, et indépendante de la longueur d'onde du rayonnement ainsi que des modifications du fil. Pour mesurer cette énergie électrique, il n'est pas nécessaire d'obtenir la différence de potentiel aux deux extrémités du fil de charbon, non plus que la valeur exacte du courant. La mesure est relativement sûre et facile, car il ne s'agit, en définitive, que de déterminer la sensibilité du galvanomètre à miroir. On a donc là une excellente méthode pour déduire la mesure de la chaleur rayonnante et peut-être aussi de la lumière des mesures électriques, lesquelles sont indépendantes des modifications du corps incandescent.

Malheureusement ces recherches échouèrent aussi, très probablement parce que le charbon se réduisait peu à peu en poussière, que le courant atteignait le verre et augmentait ainsi l'absorption de celui-ci. La résistance du charbon croissait continuellement, en même temps que le rapport de la chaleur rayonnée à l'énergie électrique diminuait. N'ayant aucun moyen d'estimer l'absorption du verre, je ne pus parer à cet inconvénient. Il se pourrait pourtant que des fils de platine ne se réduisissent point ainsi en poussière : je me réserve de poursuivre mes recherches à cet égard. Sans renoncer à tout jamais à l'emploi des corps incandescents, j'eus alors recours à une plaque chauffée à 100°.

Une plaque carrée, en cuivre mince, fut continuellement arrosée par un courant de vapeur d'eau. Devant l'ouverture de la pile, je plaçai un chariot de laiton sur lequel la plaque pouvait être solidement et sûrement ajustée, et de façon que l'on pût tourner l'une ou l'autre face vers la pile.

Pour arranger les deux faces, je me heurtai à une difficulté. Une petite lampe à pétrole, munie d'une cheminée, permettait bien de couvrir les faces d'une épaisseur quelconque de noir de fumée; mais il était presque impossible d'avoir partout une couche d'égale épaisseur. Je fis construire une lampe spéciale au moyen de laquelle la suie était répartie uniformément sur une spirale qui partait du milieu de la plaque; mais je ne réussis pas à obtenir deux fois de suite la même couche de noir.

C'est pourquoi je rayai une des faces, sur laquelle je déposai un vernis noir et opaque (que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *laque du Dr Ascher*). La seconde face fut pareillement rayée et enduite de craie de Champagne. La laque du Dr Ascher a un pouvoir émissif moins considérable que le noir de fumée; mais elle tient bien, et ne s'altère pas par l'action du temps ou de la chaleur.

Par l'emploi de deux faces complètement différentes, on n'a plus à craindre les modifications accidentelles de l'une ou l'autre. Il est bien peu probable, en effet, que les pouvoirs émissifs des deux faces se modifient de la même manière; ces pouvoirs doivent donc rester constants, si leur rapport ne varie pas. C'est d'ailleurs ce qui est arrivé jusqu'ici, durant une demi-année.

Le seul inconvénient que présente l'emploi de plaques à 100° consiste en ce qu'il faut une pile sensible. Dès lors on ne peut intercaler dans le circuit que de faibles résistances. Les courants propres de la pile, conséquence de l'inégale distribution de la température dans l'enveloppe, reparaissent; et l'on est obligé de faire à la température une correction assez importante.

Il suffit, après chaque observation de chaleur solaire, de faire une mesure de comparaison au moyen de la plaque; mais il est fort important d'estimer séparément la sensibilité de la pile et celle du galvanomètre, si l'on veut arriver à connaître leurs modifications avec le temps.

A cet effet, la sensibilité du galvanomètre fut, chaque fois, estimée séparément, au moyen de quatre éléments thermo-électriques, les deux premiers en maillechort-fer, les deux derniers en maillechort-cuivre, dont les soudures étaient portées à la température de la glace fondante et de l'eau bouillante. Dans ce cas, comme dans le précédent, il est improbable que les deux instruments se modifient de même : dès lors, le rapport des deux forces étant resté constant jusqu'ici, les forces électromotrices elles-mêmes ont dû rester aussi constantes.

Les mesures précédentes ne donnent pas une erreur de 1 pour 100.

d. — Observations.

Nous allons maintenant exposer les observations par ordre chronologique.

Sur le Faulhorn, malgré un séjour de trois semaines, je ne pus faire qu'une petite série d'observations.

24 *septembre* 1879.

Temps moyen à Berne.	Rapport ζ.	Indication de la pile.
9^h31^m	1,749	283
9.51	1,700	288
10. 4	1,649	285
10.24	1,584	290
10.44	1,536	289
11.17	1,486	296
11.44	1,470	296
11.56	1,492	301

A l'observatoire de Berlin, les observations furent faites pendant l'hiver. Je ne réussis pourtant pas à obtenir une seule bonne série d'observations, par suite de la couche de fumée et de vapeur qui recouvre la ville.

A la villa de M. G. Hansemann furent faites des séries d'observations, dont quelques-unes se rapportent au point d'opposition; t représente le temps moyen à Berlin, ζ le rapport $\frac{z}{H}$, W la chaleur solaire observée, G la chaleur observée du point d'opposition, Z celle du zénith. (Pour observer G et Z, j'insérai dans le circuit de bien plus faibles résistances que pour W.)

La hauteur angulaire du point d'opposition est constamment la même que celle du Soleil, lors de l'observation immédiatement précédente.

12 *juillet* 1881, *après midi*.

t.	ζ.	W.	log W.
4.36 (h m)	1,920	304	4829
4.53........	2,073	295	4698
5. 8........	2,237	284	4533
5.23........	2,418	265	4232
6. 3........	3,184	232	3655
6.18........	3,536	215	3324
6.33........	4,016	185	2672
6.48........	4,624	156	1931
7. 3........	5,656	119	0755

6 *août*, *matin*.

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
5.24 (h m)	6,384	43,5	1,6385
5.54........	4,536	71	1,8513
6.25........	3,424	111,5	2,0472
6.53........	2,792	127,5	2,1055
7.23........	2,315	162,0	2,2095
8.28........	1,740	208,5	2,3192
8.54........	1,601	193,5	2,2867
9.23........	1,479	198,5	2,2978

Point d'opposition.

t.	G.
h m	
6. 5	37
6.35	50
7. 4	46,5
7.33	33,5
8.37	10
9. 5	— 6,5

Zénith.

t.	Z.
h m	
5.42	— 171
6.14	— 109
6.43	— 59
7.12	— 28,5
7.43	— 5
8.44	+ 57
9.13	— 68

8 *octobre, après midi.*

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
12,42	1,931	302	4800
1.27	2,084	291	4639
1.58	2,264	278,5	4448
2.32	2,584	263,5	4208
3. 7	3,456	241,5	3829
3.37	3,768	209	3201
4. 8	4,960	153	1847
4.19	5,592	134	1271
4.32	6,544	108	0334

Point d'opposition.

t.	G.
h m	
12. 7	— 307
1.42	— 294
2.17	— 247
2.53	— 233,5
3.24	— 181
3.55	— 130

Zénith.

t.	Z.
h m	
12.16	— 376
1.49	— 369,5
2.24	— 376,5
3. 0	— 370
3.31	— 376
4. 2	— 372

9 *octobre* 1881, *après midi.*

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
12.33.........	1,957	256	4082
1. 8.........	2,054	251,5	4005
1.38.........	2,195	244	3874
2. 6.........	2,408	236	3729
2.36.........	2,720	220	3424
3. 6.........	3,184	198,5	2978
3.36.........	3,912	171	2330

Point d'opposition.

t.	G.
h m	
12.54	— 196,5
1.25	— 202
1.55	— 179
2.25	— 163,5
2.54	— 135,5
3.23	— 104

Zénith.

t.	Z.
h m	
1. 0	— 277
1.32	— 285
2. 1	— 296
2.31	— 296,5
3. 0	— 302
3.30	— 303,5

10 *novembre, après midi.*

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
12.26.........	2,880	280	4472
1. 9.........	3,136	278	4440
1.40.........	3,472	265,5	4240
2.13.........	4,056	235	3711
2.41.........	4,872	199	2989
3. 8.........	6,128	150	1761

Point d'opposition.

t.	G.
h m	
12.47............	— 119,5
1.22............	— 88
1.58............	— 98
2.28............	— 88
2.55............	— 87
3.22............	— 102

Zénith.

t.	Z.
h m	
12.59............	— 267
1.31............	— 313,5
2. 8............	— 322
2.34............	— 319
3. 0............	— 328
3.28............	— 326

25 *novembre* 1881, *après midi.*

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
1. 4.......	3,680	203	2,3075
1.33.......	4,056	188	2,2742
2. 2.......	4,654	167	2,2227
2.32.......	5,696	127,5	2,1055
3. 5.......	7,680	75	1,8751

Point d'opposition.

t.	G.
h m	
1.46	— 28
1.16	— 33,5
2.51	— 66,5

Zénith.

t.	Z.
h m	
1.26	— 255
1.53	— 265
2.24	— 270
2.58	— 279

25 *juin* 1882.

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
12.47.........	1,149	423	6263
2.13.........	1,254	408	6107
2.28.........	1,300	406,5	6091
2.45.........	1,345	403	6053
2.59.........	1,388	396,5	5982
3.13.........	1,436	409	6117
3.24.........	1,479	400,5	6026
3.36.........	1,531	397	5988
4. 7.........	1,695	384,5	5849
4.17.........	1,758	382	5821
4.33.........	1,873	377,5	5769
4.48.........	1,998	367,5	5653
5. 4.........	2,156	356,5	5521
5.16.........	2,291	352,5	5472
5.31.........	2,512	340,5	5321
5.45.........	2,440	320,5	5058
6. 0.........	3,016	313,5	4962
6.32.........	3,864	273,5	4370
6.45.........	4,328	247,5	3936
7. 0.........	5,008	226	3541
7.15.........	5,872	196	2923
7.30.........	6,970	160	2041

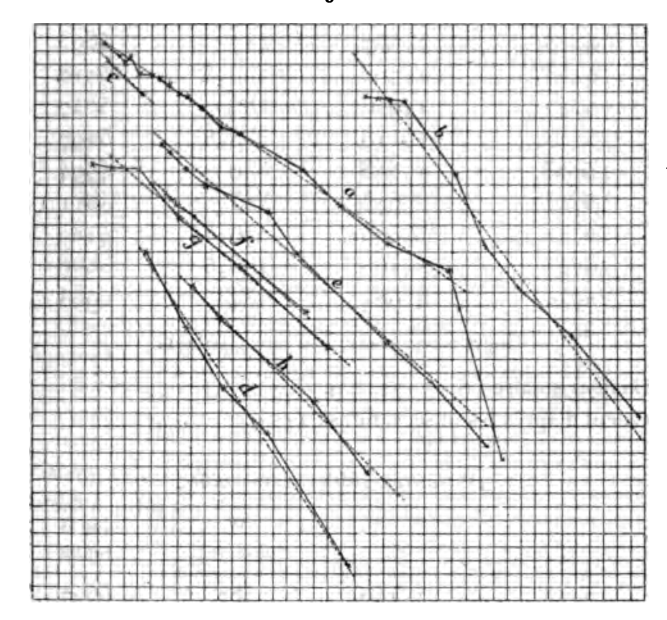
15 *juillet* 1882.

Soleil.

t.	ζ.	W.	log W.
h m			
12.19.......	1,160	408,5	6113
12.34.......	1,164	406	6085
12.48.......	1,172	406,5	6091
1. 3.......	1,183	400	6021
1.18.......	1,196	403	6053
3.56.......	1,657	372	5705
4. 7.......	1,696	364,5	5617

La *fig.* 1 représente les observations solaires faites en 1881 et 1882 (abscisse ζ, ordonnée log W).

Fig. 1.



La courbe *a* reproduit l'observation du 25 juin 1882; *b* et *c*, celles du 12 juillet 1881 et du 15 juillet 1882; *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, celles des 6 août, 8 et 9 octobre, 10 et 25 novembre 1881.

Les observations faites sur la tour de Westend, près de

Berlin, sont les premières qui aient donné de bonnes mesures comparatives au moyen de la plaque à 100°.

Je donne ci-dessous les observations faites avec les valeurs de W, ramenées à une sensibilité égale de la pile e du galvanomètre (log W réduit). Je donne aussi les résul tats du calcul d'après la formule

$$\log W = \log S - a\zeta.$$

29 *juin* 1883, *après midi.*

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m			
2. 3.......	1,242	446	6199
3. 1.......	1,386	441	6136
3.23.......	1,467	438	6107
4. 3.......	1,657	417	5893
4.23.......	1,782	400,5	5718
4.42.......	1,926	385	5547
5. 3.......	2,118	363,5	5297
5.23.......	2,448	339	4994
5.44.......	2,645	325	4811
6 22.......	3,488	276,5	4109
6.43.......	4,160	196,5	2626
7. 2.......	4.984	134	0963

$\log S = 2,7592$, $a = 0,10591$.

Chaleur solaire : $S = 574 \pm 9$.
Calcul d'après les observations : 1 — 9.

1[er] *juillet* 1883, *après midi.*

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m			
12.23.......	1,140	487	6527
12.48.......	1,149	480	6464
1. 8.......	1,168	480	6464
1.29.......	1,191	480	6464
5.13.......	2,234	372	5357

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m			
5.31	2,452	357	5179
5.45	2,673	342	4992
6. 2	3,064	330,5	4844
6.23	3,536	292	4306
6.40	4,072	261	3818

$$\log S = 2,7513, \quad a = 0,09127.$$

Chaleur solaire : $S = 564 \pm 8$.
Calcul d'après les observations complètes.

14 *août* 1883, *après-midi.*

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m			
2. 9	1,406	441,5	6205
2.33	1,476	429	6081
2.54	1,557	420	5989
3.15	1,652	410	5884
3.37	1,778	397	5744
4. 0	1,943	383,5	5594
4.23	2,156	363	5355
4.46	2,431	339,5	5064
5. 5	2,725	307	4627
5.23	3,128	289	4365
5.35	3,432	259	3889
5.52	3,968	215	3080

$$\log S = 2,7832, \quad a = 0,11619.$$

Chaleur solaire : $S = 607 \pm 10$.
Calcul d'après les observations complètes.

12 *septembre* 1883, *après-midi.*

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m			
2.15	1,760	297	2,4718
2.36	1,868	293	2,4659

t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m 2.58.......	1,998	282,5	2,4500
3.38.......	2,393	237,5	2,3747
4. 2.......	2,729	213	2,3274
4.22.......	3,152	208	2,3171
4.39.......	3,592	178,5	2,2506
4.58.......	4,112	134,5	2,1277
5.19.......	5,344	93	1,9675
5.33.......	6,376	60	1,7772

$$\log S = 2,7578, \quad a = 0,15797.$$

Chaleur solaire : $S = 573 \pm 27$.
Calcul d'après les observations : 1 — 5.

15 *octobre* 1883, *après-midi*.

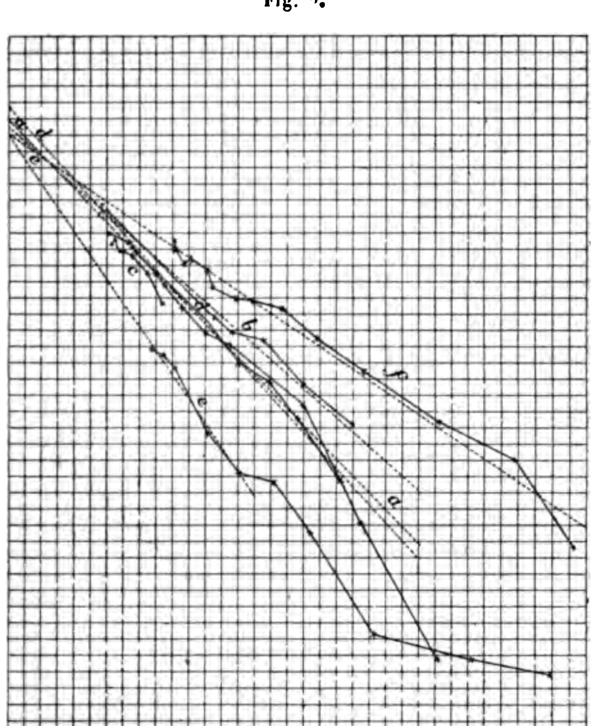
t.	ζ.	W (observé).	log W (réduit).
h m 12. 8.......	2,041	398	6086
12.23.......	2,062	387	5964
12.48.......	2,120	374	5816
1. 4.......	2,177	379	5873
1.40.......	2,368	369	5757
1.58.......	2,438	347	5490
2.17.......	2,694	339	5389
2.35.......	2,952	335	5337
2.53.......	3,248	327,5	5239
3.11.......	3,648	300	4858
3.28.......	4,136	274,5	4473
3.49.......	4,992	237	3834
4. 4.......	5,840	214,5	3401
4.17.......	6,848	167,5	2327

$$\log S = 2,7441, \quad a = 0,07217.$$

Chaleur solaire : $S = 555 \pm 10$.
Calcul d'après les observations complètes.

La *fig.* 2 représente les résultats de 1883 d'après l'observation et le calcul (abscisse ζ, ordonnée $\log W$).

Fig. 2.



La courbe *a* reproduit l'observation du 29 juin 1883; *b*, celle du 1er juillet 1883; *c*, *d*, *e*, *f*, celles des 3 juillet, 4 août, 12 septembre et 15 octobre 1883.

Le Tableau ci-dessous contient les mesures de comparaison faites au moyen de la plaque métallique.

Les indications qui correspondent aux deux faces s'appliquent à une différence de température de 100° (plaque-pile), puis l'indication qui correspond à la face noircie est réduite à la température du circuit électrique, c'est-à-dire à 20° (coefficient de température : 0,0027); *c* représente le coefficient de réduction pour les valeurs observées de la

Température du circuit électrique.................. 21°,5
Face noire à la température 20° du circuit........... 476,0

Coefficient de réduction............... $c = \frac{450}{476,0} = 0,945$

SENSIBILITÉ DU GALVANOMÈTRE.

Éléments thermo-électriques.	Indication.
1....................	357,5
2....................	359
3....................	385
4....................	385
Moyenne..........	371,6

12 *septembre* 1883.

	Face noire.		Face blanche.	Face noire. / Face blanche.
	451,5		405	1,116
	450		403	
Moyenne.	450,8	Moyenne.	404	

Température du circuit......................... 20°,2
Face noire ramenée à la température 20° du circuit... 451,0

Coefficient de réduction............... $c = \frac{450}{451} = 0,998$

SENSIBILITÉ DU GALVANOMÈTRE.

Éléments thermo-électriques.	Indication.
1....................	346
2....................	347
3....................	373
4....................	372,5
Moyenne..........	359,6

15 *octobre* 1883.

Face noire.	Face blanche.	Face noire. / Face blanche.
447	397	1,123
446	397,5	
445	Moyenne. 397,3	
Moyenne. 446,0		

Température du circuit.......................... 15°,8

Face noire ramenée à la température 20° du circuit.... 441,2

Coefficient de réduction............. $c = \frac{450}{441,2} = 1,020$

SENSIBILITÉ DU GALVANOMÈTRE.

Éléments thermo-électriques.	Indication.
1	354
2	354,5
3	380
4	379,5
Moyenne	367,0

e. — *Résultats.*

Signalons d'abord quelques dates au sujet de l'influence de l'atmosphère par un ciel pur.

Les valeurs de la constante atmosphérique a, qui n'est en définitive qu'un coefficient d'absorption, montrent que, même par un ciel pur, l'absorption peut notablement varier. C'est le 15 octobre que l'on trouve la plus faible valeur de a; c'est le 12 septembre que l'on trouve la plus grande valeur. D'ailleurs, ce dernier jour, l'air était particulièrement chargé de vapeurs. Au 12 septembre, la chaleur solaire eût été diminuée, le Soleil étant supposé au zénith, de 29 pour 100; au 15 octobre, de 15 pour 100, par suite de l'absorption de l'atmosphère.

Les observations du point d'opposition montrent, par malheur, qu'il n'y a guère à espérer de ce côté une simplification de la méthode employée, en partie parce que l'observation de ce point est bien moins précise que celle de la chaleur solaire, en partie parce que les perturbations atmosphériques semblent exercer ici une action encore bien plus regrettable.

Quant à ce qui concerne la chaleur du point d'opposition et du zénith, les observations se contredisent. Celles qui paraissent se rapprocher le plus de la vérité sont celles des 8 et 9 octobre 1881. Celles du 6 octobre 1881 ont dû être rejetées, par suite de la présence des nuages dans le ciel. Celles du 10 et du 25 novembre ne méritent guère confiance, parce que la hauteur solaire était trop faible.

Il résulte des observations des 8 et 9 octobre 1881 que, par un ciel clair, la chaleur du ciel est la même de jour et de nuit, c'est-à-dire qu'on observe un froid considérable, maximum au zénith et qui va diminuant vers l'horizon. Le Soleil paraît élever d'une façon générale la température céleste, sans agir notablement sur certains points plutôt que sur certains autres.

Sur la loi de décroissance de la chaleur solaire W avec le rapport ζ, les courbes de la *fig.* 2 donnent un grand éclaircissement (abscisse ζ, ordonnée $\log W$). (Les courbes ne se relient pas les unes aux autres, parce qu'elles ont été dessinées avec des points différents pour origines.) Ces courbes donnent, comme il a été dit plus haut, l'idée que $\log W$ est une fonction linéaire, parce qu'il est impossible de conclure avec sûreté à une inflexion dans un sens ou dans l'autre.

Les observations faites sur le Faulhorn ne sont malheureusement pas très précises, car c'étaient les premières de cet ordre. J'ai toutefois tout lieu de penser que la constante atmosphérique est considérablement plus faible en cet endroit qu'à Berlin. Ce fait doit tenir au

merveilleux éclat des étoiles dans le ciel pur de la nuit. En tous cas, des observations du Soleil sur de hautes montagnes et dans un climat serein conduisent bien plus rapidement et bien plus sûrement au but que dans la plaine du nord de l'Allemagne.

Le résultat capital des mesures est la preuve que *la chaleur solaire n'est pas constante,* mais *éprouve de grandes variations.*

Les valeurs trouvées sont :

29 juin............	574 ± 9
1er juillet...........	564 ± 8
14 août...........	607 ± 10
12 septembre.......	573 ± 27
15 octobre.........	555 ± 10

La *fig.* 3 traduit graphiquement ces résultats. J'ai pris pour abscisse l'époque de la mesure, pour ordonnée la chaleur solaire. J'ai, d'ailleurs, donné au résultat toute la latitude qui pourrait résulter des fautes d'observation, ce qui permet de voir clairement que les variations trouvées pour la chaleur solaire ne peuvent s'expliquer par des erreurs d'observation.

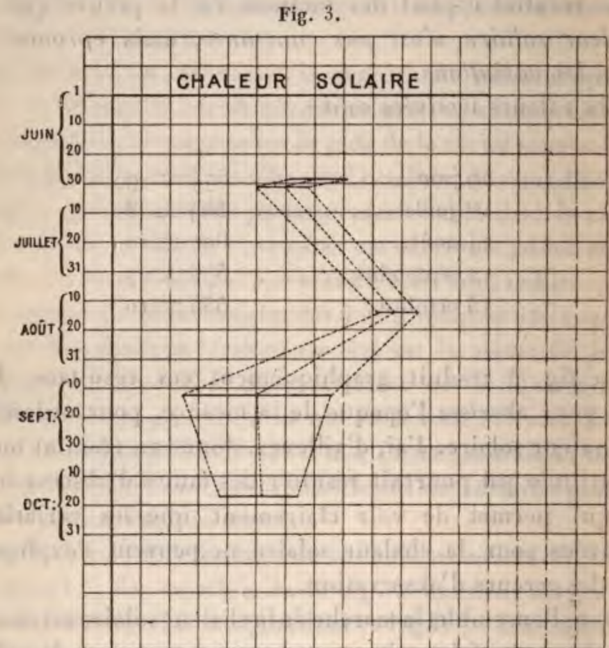
Dans l'ensemble, la marche de la chaleur solaire est caractérisée par les faits suivants : du commencement de juillet au milieu d'août a lieu une augmentation de 6 pour 100; de là au milieu de septembre, une diminution de 8 pour 100; du milieu de septembre au milieu d'octobre, il n'y a point de grande variation.

Or, c'est de la même manière qu'a varié le nombre des taches du Soleil. D'après les observations de l'observatoire d'Astronomie physique de Potsdam, au commencement de juillet, en septembre et en octobre, le Soleil était recouvert d'un grand nombre de taches. En août, au contraire, il y en avait beaucoup moins. *La chaleur solaire*

paraît donc varier en raison inverse du nombre des taches. Pour établir cette loi d'une façon certaine, il y aurait toutefois besoin de nouvelles observations.

L'importance de ce résultat ne tient pas surtout à la preuve expérimentale de ces variations; il réside plutôt

Fig. 3.



dans la grandeur même des variations et dans le moyen pratique de les observer continuellement, que nous fournit la méthode précédemment décrite.

La grandeur des variations trouvées est rendue manifeste par son influence sur la température terrestre.

La température moyenne d'un point de la surface terrestre se compose principalement de deux parties, dont l'une correspond à l'influence moyenne de la chaleur céleste, l'autre à l'influence moyenne de la chaleur solaire. La première partie, d'après les meilleures observa-

tions connues jusqu'ici, celles de Kœnigsberg, s'élève pour Kœnigsberg à -82°, la seconde à $+89^{\circ}$. Nous pouvons déduire de là que, dans les latitudes moyennes, une modification de la chaleur solaire de 1 pour 100 correspond à une modification de la température terrestre de 1° de latitude environ, toutes choses égales d'ailleurs. Les variations précédemment trouvées, si elles étaient constantes, représenteraient donc, pour les latitudes moyennes, des modifications de la température terrestre de 6° à 8°.

Les observations précédentes montrent, d'ailleurs, que la méthode employée suffit déjà pour constater les modifications de la chaleur solaire, avec autant de certitude que notre climat le permet.

Les observations se divisent en deux catégories : observations du Soleil, détermination comparative de l'unité de chaleur. Dans la première catégorie, les erreurs des instruments ou de l'observateur sont presque négligeables, par rapport aux perturbations atmosphériques qui ne dépendent pas de nous. La précision de la mesure normale au contraire dépend de nous et sera probablement encore augmentée. Mais, dès que la mesure normale est assez précise pour que les erreurs qui s'y rapportent soient négligeables en comparaison de celles que l'on fait en observant le Soleil, on a atteint toute l'exactitude possible. La méthode est donc presque aussi parfaite que les circonstances le permettent ; et cela ne changerait pas grand'chose que les observations fussent faites dans d'autres contrées, sous un ciel plus pur.

Quelle influence auraient ces observations, si elles étaient poursuivies sous un climat favorable, sur la connaissance des phénomènes météorologiques? C'est ce qu'il est presque impossible de dire, à cause de l'extrême complexité de ces phénomènes. Si, toutefois, de telles observations étaient poursuivies d'une manière continue, on aurait du moins la perspective de démêler cette complexité,

car, au lieu d'avoir seulement, comme aujourd'hui, le dernier anneau de cette série de phénomènes, on aurait encore le premier anneau.

....

SUR UNE MÉTHODE PERMETTANT DE PHOTOGRAPHIER LA COURONNE SOLAIRE EN DEHORS DES ÉCLIPSES (1);

PAR M. WILLIAM HUGGINS.

Traduit par M. GUSTAVE RICHARD, ingénieur civil des Mines.

Il se rattache sans aucun doute un grand nombre de problèmes du plus haut intérêt pour la physique de notre Soleil aux formes diverses que revêt la lumière coronale, mais on ne peut guère espérer une solution de ces problèmes à moins que l'on ne parvienne à étudier la couronne d'une façon continue, de manière à pouvoir comparer ses changements aux autres phénomènes variables que présente le Soleil. « A moins que l'on ne découvre, dit le professeur C.-A. Young (2) quelque moyen de rendre visibles les structures du bord du Soleil cachées par l'éclat de notre atmosphère, le progrès de nos connaissances sera forcément très lent, car la couronne n'est visible que huit jours environ par siècle, seulement sur une bande étroite de la Terre, et pendant une durée de une à cinq minutes chaque fois, pour un même observateur. »

La méthode d'observation des proéminences solaires par le spectroscope est en défaut, car la lumière d'une grande partie de la couronne donne un spectre continu. Les photographies du spectre de la couronne prises avec

(1) *A method of photographing the solar corona without an eclipse* (*Royal Society Proc.*, n° 223, 13 déc. 1882).

(2) *Le Soleil.*

succès en Égypte, au moyen d'un appareil muni d'une fente, sous la direction du professeur Schuster, pendant l'éclipse du 17 mai 1882, démontrent que l'ensemble de la lumière de la couronne, c'est-à-dire de la partie de la couronne qui donne un spectre continu aussi bien que de celle dont le spectre se résoud en raies brillantes, est très intense dans la région du spectre qui s'étend de la raie G à la raie H. J'en conclus que je parviendrai très probablement à photographier la couronne sans éclipse en faisant, dans les conditions que je vais décrire, exclusivement usage de cette partie du spectre.

J'ai expérimenté, pendant les années 1866-68, l'emploi de verres colorés et d'autres substances absorbantes me permettant d'isoler certaines parties du spectre, dans l'espoir de parvenir à voir les proéminences solaires directement, sans le secours d'un prisme (¹). Je ne pus y réussir à cause de l'impossibilité d'isoler, par des verres colorés ou par d'autres milieux absorbants, une portion du spectre aussi étroite que celle d'une raie brillante. La cause même de l'impuissance de cette méthode à examiner les proéminences, qui n'ont que des raies brillantes, la recommandait comme pleine de promesses pour la couronne. Si l'on pouvait, à l'aide de verres colorés ou d'une autre substance absorbante, isoler la région du spectre comprise entre G et H, la lumière coronale, qui s'y trouve très intense, n'aurait plus à lutter qu'avec les rayons de même réfrangibilité de la lumière dispersée par notre atmosphère terrestre. Je pensai que, dans de pareilles conditions, la lumière de la couronne pourrait d'autant mieux lutter contre l'éclat de l'atmosphère que les régions du ciel les plus voisines du Soleil et de la couronne seraient plus brillantes que les parties adjacentes, éclairées par la lumière atmosphérique seule.

(¹) *Monthly Notices*, vol. XXVIII, p. 88, et vol. XXIX, p. 4.

D'autre part, il était évident que, dans nos climats et dans nos régions peu élevées au-dessus de la surface de la Terre, la lumière propre de la couronne n'ajouterait, même en employant des écrans appropriés, que peu d'éclat aux régions du ciel occupées par elle. Il se présentait, en outre, un obstacle sérieux, du fait que la sensibilité avec laquelle l'œil peut distinguer de petites différences d'éclat dans cette région du spectre, prochaine de la limite des rayons visibles, est bien moindre que pour les autres parties du spectre : il en était du moins ainsi pour moi-même.

Voici encore une autre considération importante : la couronne est d'une forme très complexe, pleine de détails dépendant de petites différences d'éclat, de sorte que, même si l'on pouvait les voir à l'œil nu, l'on ne saurait guère en faire une observation suffisamment précise pour permettre de saisir les changements les plus ordinaires, et qui s'y produisent sans doute continuellement.

Ces considérations m'amenèrent à ne pas même essayer d'observer à l'œil nu, mais à recourir immédiatement à la Photographie, dont la sensibilité est extrême pour le discernement des moindres différences d'illumination, et qui possède, en outre, l'immense avantage de laisser, après un instant d'exposition, une reproduction permanente des formes les plus complexes. Je me suis assuré, par quelques expériences de laboratoire, que la plaque photographique peut, dans des conditions convenables d'exposition et de développement, reproduire des différences d'éclairage d'un objet brillant, tel qu'une feuille de papier à dessin, lors même que ces différences d'éclat sont si faibles qu'elles échappent presque à un œil exercé ou dépassent sa sensibilité.

Mes premiers essais de photographie de la couronne ont été exécutés avec des lentilles photographiques, mais je les remplaçai bientôt par un télescope à réflexion de Newton, en raison de l'incertitude de la correction de leur observation chromatique pour cette région du spectre, et de quel-

ques causes d'erreurs que je désirais éviter. Mon télescope a été construit par Short; son miroir a $0^m,150$ de diamètre et $1^m,04$ de distance focale. Je fixais à côté du tube du télescope une petite chambre photographique sur le verre dépoli de laquelle l'image du Soleil venait se projeter, après sa réflexion par le petit miroir plan. Les milieux absorbants étaient disposés immédiatement en avant de la plaque sensible, de manière à occasionner le moins possible de perturbations obliques.

L'avant du télescope était pourvu d'un volet à fermeture rapide, pouvant réduire l'ouverture à $0^m,076$; ce volet était fixé au télescope par un tube en velours noir, très court, mais suffisant pour empêcher les vibrations du volet de se communiquer au télescope. La durée des expositions était si courte, qu'il n'était pas nécessaire de faire mouvoir le télescope.

Il restait à trouver un milieu absorbant qui limiterait la lumière reçue par la plaque photographique à la portion du spectre comprise entre G et H. Il existe un verre violet qui satisfait pratiquement à cette condition. J'employai un certain nombre de glaces de cette espèce de verre, parfaitement polies et rodées, superposées en nombres variables avec interposition d'huile de castor, pour diminuer les réflexions de la lumière à leurs surfaces. J'éprouvai quelques difficultés, à cause des petites imperfections de ces glaces. Il faudrait pour les expériences futures, disposer d'un plus grand nombre de verres, afin de pouvoir faire un choix plus rigoureux.

J'ai employé, dans mes premières expériences, une dissolution fraîche de permanganate de potasse renfermée dans une boîte en verre à parois fortement polies. On peut considérer cette substance comme réduisant la lumière aux longueurs d'onde voulues, puisque les rayons qu'elle transmet dans les parties les moins réfrangibles du spectre n'affectent pas les plaques photographiques.

On fit varier les temps d'exposition, depuis un instant si court que la surface même du Soleil était rigoureusement reproduite, jusqu'à une durée suffisante pour intervertir photographiquement, non seulement le Soleil même, mais aussi une partie de la plaque au delà du limbe du Soleil.

On employa des plaques gélatinées, appuyées sur une dissolution d'asphalte dans de la benzine.

Je reconnus, après quelques essais, que l'on pouvait découvrir sur toutes les plaques une apparence de l'aspect et des contours de la couronne, mais je désirais néanmoins modifier ma première méthode, de manière à obtenir des images de la couronne plus nettes, contrastant d'une manière plus accentuée avec l'éclat atmosphérique.

Notre climat est très impropre à ces observations, car l'éclat de l'atmosphère immédiatement autour du Soleil est presque toujours très vif. Je crois donc opportun de publier sans plus tarder les résultats auxquels je suis parvenu.

J'ai commencé mes recherches à la fin du mois de mai 1882. Les photographies ont été prises du 1er juin au 28 septembre.

Les épreuves réussies sont au nombre de vingt : on y reconnaît toujours la forme de la couronne, non seulement par la trace d'une action photographique plus intense immédiatement autour du Soleil, mais avec l'aspect même de la couronne, ses formes distinctes et des rayons susceptibles, dans les meilleures épreuves, d'être mesurés et dessinés. Cette concordance des épreuves tirées à des jours différents, avec une interposition de milieux absorbants divers et avec le Soleil situé en différents points du champ, démontre, ainsi que les différentes précautions observées, que nous n'avons pas affaire à un effet de l'appareil optique.

Les épreuves obtenues après une très courte exposition ne laissent voir que la couronne intérieure, mais on peut

en distinguer nettement les contours extérieurs quand on examine les plaques sous un éclairement convenable. Lorsque l'exposition est prolongée, la couronne intérieure se perd dans la couronne extérieure, dont on distingue les rayons courbes et les stries caractéristiques.

Sur les épreuves exposées plus longtemps encore, c'est non seulement l'image du Soleil, mais aussi celle de la couronne, qui est intervertie : elles présentent l'aspect d'épreuves positives, et la partie blanche intervertie de la couronne se distingue mieux, et se suit plus facilement en ses contours irréguliers et sinueux que sur les plaques où l'image seule du Soleil est intervertie, et où la couronne apparait en noir, comme sur un négatif.

Le professeur Stokes a bien voulu m'autoriser à lui envoyer mes épreuves originales à Cambridge et à publier l'extrait suivant d'une lettre qu'il m'a adressée après les avoir examinées. « L'aspect est vraiment celui d'une couronne, et je suis disposé à croire que ces images proviennent réellement de la couronne. » Le professeur Stokes s'est formé son opinion d'après l'aspect des plaques seules, sans avoir aucunement connaissance de leur orientation.

J'ai eu depuis, grâce à l'obligeance du capitaine Abney, l'occasion de comparer mes épreuves aux photographies de la couronne prises en Égypte lors de l'éclipse de mai 1882. Bien que la couronne éprouve sans doute des changements continuels, il y a lieu de penser qu'elle n'a pas subi, dans ses grandes lignes, une altération bien importante du 17 mai jusqu'au 28 septembre, époque à laquelle je tirais mes dernières photographies. Cette comparaison m'a semblé ne pouvoir laisser aucun doute que l'objet représenté sur mes photographies ne soit réellement la couronne. Les traits les plus proéminents des contours extérieurs se correspondent comme forme et comme orientation générale, et la couronne intérieure, d'une hauteur

plus uniforme et d'un contour mieux défini, ressemble aussi beaucoup, sur mes plaques, aux photographies prises pendant l'éclipse.

Les hauteurs moyennes des couronnes intérieure et extérieure, par rapport au diamètre de l'image du Soleil, sont les mêmes, qu'on les mesure sur mes épreuves ou sur celles qui sont faites après l'éclipse.

Il n'y a plus à douter que l'on ne puisse, grâce à la méthode que nous venons de décrire, parvenir, dans de meilleures conditions de climat et surtout à de plus grandes hauteurs, à photographier chaque jour la couronne, avec une netteté qui permettrait d'étudier les changements qui s'y produisent probablement sans cesse. On pourrait obtenir à volonté la couronne extérieure ou intérieure, en faisant varier convenablement le temps de pose. On obtiendrait peut-être un meilleur résultat, si l'on pouvait réduire encore l'échelle de la réfrangibilité des rayons qui frappent la plaque photographique.

On pourrait préparer des plaques sensibles à une bande limitée de lumière, mais il n'y aurait pas lieu d'essayer de le faire sans un écran absorbant, à cause de la chute rapide de la lumière coronale aux environs de H. On pourrait aussi employer des lentilles convenablement corrigées; mais l'expérience m'a démontré qu'il faudrait prendre des précautions excessives en ce qui concerne la propreté absolue de leurs surfaces et quelques autres détails. On aurait peut-être quelque avantage à intercepter directement la lumière même du Soleil, en plaçant à l'avant de l'écran absorbant un disque opaque de la dimension de l'image du Soleil ([1]).

Bien que je n'aie pas, pour les raisons données plus haut, essayé d'observation à l'œil nu, on pourrait néanmoins parvenir, à l'aide d'écrans convenables et dans cer-

(1) Voir à ce sujet la Note à la fin du Mémoire.

taines conditions de l'atmosphère, à observer directement la couronne; il y aurait même certains avantages à compléter les photographies par des observations directes. Je regrette que la très grande rareté des occasions où j'ai pu observer le Soleil m'ait empêché de prolonger mes expériences dans cette voie et dans plusieurs autres.

Je dois à l'obligeance du capitaine Abney l'autorisation de publier la Lettre suivante qu'il vient de m'adresser :

« Un examen attentif de vos séries de photographies du Soleil prises avec des milieux absorbants m'a convaincu que vous avez pleinement accompli votre projet de photographier la couronne sans le secours d'une éclipse. La comparaison de vos photographies avec celles obtenues pendant l'éclipse de mai 1882 démontre non seulement la concordance des traits principaux mais aussi celle des détails, déchirures et stries, en forme et en position. Si, dans votre cas, ces apparences coronales provenaient des appareils, j'en conclurais que les photographies de la couronne prises pendant l'éclipse n'ont guère plus de valeur, et que ma lentille et votre réflecteur avaient les mêmes défauts d'optique. Je pense que la photographie démontre aussi clairement dans un cas que dans l'autre l'existence de la couronne. » (15 décembre 1882.)

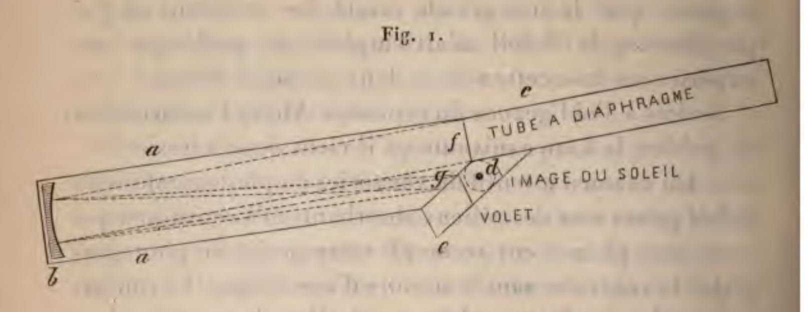
NOTE.

Les figures que nous reproduisons ci-après sont empruntées à une Communication plus récente faite en 1883, par M. Huggins, au meeting de l'Association britannique, à Southport.

M. Huggins employa, pour prendre ces photographies, un télescope à réflexion de Newton de $0^m,180$ d'ouverture, construit par M. Lassell et représenté par la *fig.* 1, mais, en n'utilisant que la partie centrale du miroir, sur un diamètre de $0^m,090$, afin de pouvoir disposer l'appareil photographique en *d*, comme l'indique la figure et d'éviter l'inconvénient d'une deuxième réflexion par un miroir. Le miroir concave *b* restait à sa place au fond du tube; le petit miroir plan était enlevé et remplacé par le petit

appareil photographique à volet *e*, pouvant se fermer rapidement par la détente d'un caoutchouc. Le tube *c*, de $1^m,80$ de long et muni de diaphragmes, afin de ne laisser entrer dans le télescope

Fig. 1.



que la lumière du ciel immédiatement autour du Soleil, était percé en *f* d'un trou de $0^m,082$.

L'image du Soleil se formait en *d*, à $0^m,050$ environ de la position qu'elle aurait occupée si l'axe même du télescope, et non celui du tube *c*, avait été pointé sur le Soleil; mais cette déviation ne nuisait aucunement à la netteté de l'image.

L'appareil tout entier était fixé au côté d'un équatorial qui l'entraînait avec lui.

C'est seulement par un ciel clair et bleu que l'on peut ainsi photographier distinctement la couronne.

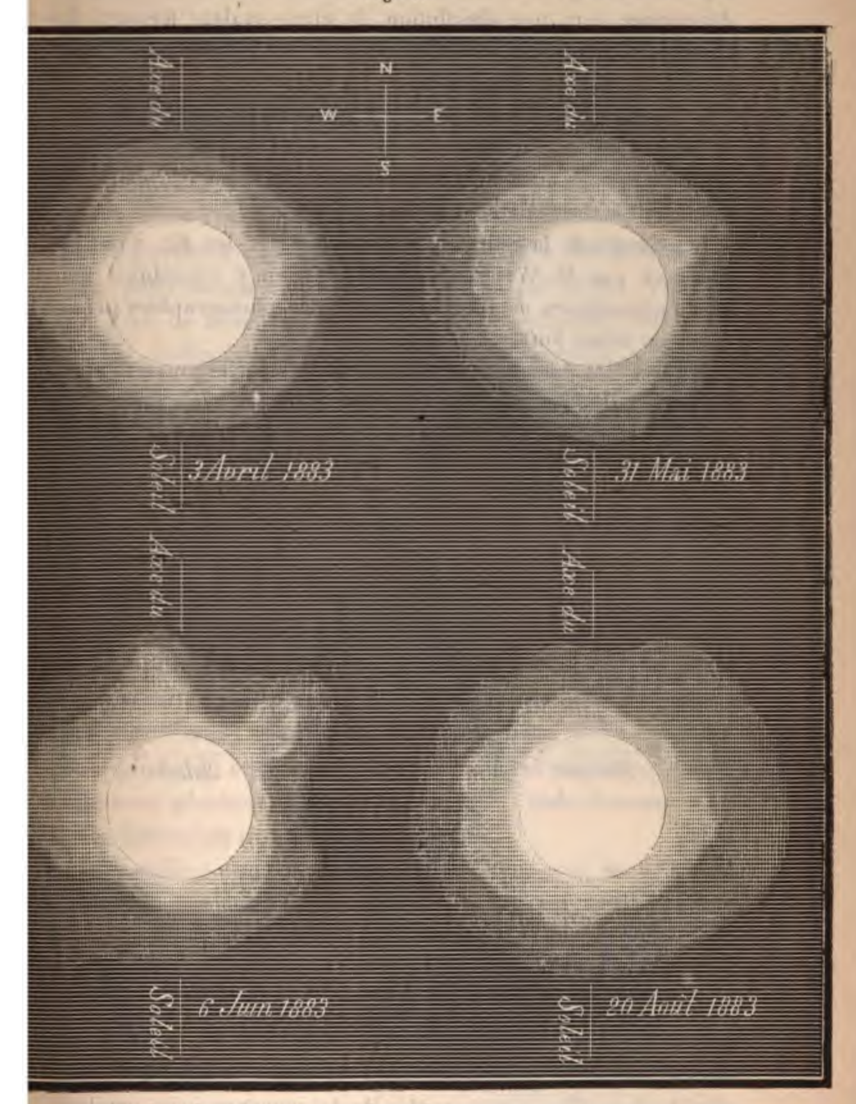
Les dissolutions de permanganate de potasse interposées dans les premières expériences entre la plaque photographique et le volet se décomposaient trop vite sous l'influence de la lumière solaire; tout en restant transparentes à l'œil nu, elles précipitaient sur leurs verres des particules très petites qui faussaient l'aspect de la couronne.

Les dissolutions d'iode dans le sulfure de carbone sont sujettes au même inconvénient.

Enfin, les verres qui renferment ces dissolutions sont toujours imparfaits.

Ces considérations décidèrent M. Huggins à abandonner complètement l'emploi des absorbants et à chercher à réaliser une plaque sensible douée elle-même de la faculté sélective de ces milieux absorbants. Il s'arrêta bientôt, d'après les conseils du

Fig. 2.


N
W
E
S
Axe du Soleil
3 Avril 1883
Axe du Soleil
31 Mai 1883
Axe du Soleil
6 Juin 1883
Axe du Soleil
20 Avril 1883

capitaine Abney, à l'essai d'une émulsion de chlorure d'argent développée dans une dissolution de citro-oxalate ferreux. Le chlorure d'argent est, en effet, suivant le capitaine Abney, très sensible aux rayons compris entre les raies *h* et H.

La surface sensible des plaques était protégée de la chaleur par un mince écran, d'un diamètre plus grand de $\frac{1}{2}$ millimètre que celui de l'image du Soleil, mais sans grand avantage à cause de la très faible durée de l'exposition.

Les nuages de la couronne représentées par les *fig.* 2 ont été dessinées par M. Wesly, qui prit soin de n'y reproduire que les caractéristiques communes à toutes les photographies prises dans une même journée.

D'après MM. Lawrence et Woods, envoyés par le gouvernement de la Grande-Bretagne, pour observer l'éclipse du 6 mai 1883, aux îles Carolines, les figures coronales de M. Huggins seraient

Fig. 3.



Diagramme des contours de la photographie de la couronne prise aux îles Carolines par MM. Lawrence et Woods pendant l'éclipse du 6 mai 1880.

exactes jusqu'à 8′ environ du limbe du Soleil. La *fig.* 3 représente l'aspect d'une photographie de la couronne prise pendant cette éclipse.

SUR LES SUBSTITUTIONS BROMÉES;

PAR MM. BERTHELOT ET WERNER.

Jusqu'ici l'étude thermique des substitutions, malgré son importance en Chimie organique, n'a été l'objet que d'un petit nombre de mesures, telles que celles réalisées par l'un de nous sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique des alcools méthylique et ordinaire, ainsi que sur les chlorure, bromure, iodure acétiques : mesures obtenues par des procédés détournés, à savoir la comparaison des chaleurs de combustion des corps hydrogénés avec celles de leurs dérivés substitués. Les expériences directes en cette matière sont en effet très difficiles à cause de la difficulté d'obtenir à la température ordinaire des réactions immédiates et donnant naissance à un composé unique et défini. Lorsqu'on fait agir le chlore sur un composé organique, par exemple, on obtient toujours des produits multiples; une portion de la substance primitive demeurant inaltérée, tandis qu'une autre portion perd plusieurs équivalents d'hydrogène et engendre simultanément plusieurs dérivés. Le brome, l'iode donnent lieu à des difficultés non moins grandes.

Cependant nous avons réussi à trouver tout un ordre de composés, engendrés par substitution, qui peuvent être formés à froid dans le calorimètre et sans la complication des réactions secondaires : ce sont les dérivés bromés des phénols. On sait que la réaction du brome sur les phénols, en particulier sur le phénol ordinaire et sur la résorcine, a été utilisée non seulement pour reconnaître, mais pour doser ces principes dans leurs usages industriels : elle donne lieu en effet, dans des conditions convenables, au

phénol tribromé et à des corps congénères, formés directement, à froid, et sans complications.

C'est cette réaction que nous avons utilisée, après en avoir spécialement vérifié l'exactitude dans les conditions où nous opérions. Nous allons exposer aujourd'hui nos expériences sur les chaleurs de formation des phénols tribromé, bibromé, monobromé, lesquelles peuvent se déduire toutes trois de la première par des artifices convenables.

§ I. — Phénol tribromé.

Soit d'abord la formation du *phénol tribromé*. La réaction qui engendre ce corps est la suivante :

$$C^{12}H^6O^2 + 3Br^2 = C^{12}H^3Br^3O^2 + 3HBr.$$

Nous en avons mesuré la chaleur de formation par quatre procédés distincts, savoir :

1° L'action du brome pur sur le phénol dissous à l'avance dans l'eau pure ;

2° L'action du brome pur sur le phénol dissous dans l'eau chargée de bromure de potassium ;

3° L'action du brome dissous à l'avance sur le phénol également dissous ;

4° L'action du brome dissous sur le phénate de soude dissous.

Premier procédé. — *Brome pur et phénol dissous.*

On rectifie d'abord le phénol par la distillation et en recueillant dans des ampoules, pesées à l'avance, la partie qui passe à température fixe ; on ferme les ampoules à la lampe, et l'on pèse.

On brise l'une de ces ampoules sous l'eau dans une fiole jaugée, de façon à tout dissoudre, et l'on complète un volume déterminé. On obtient ainsi la solution de phénol d'une concentration donnée, soit $8^{gr},312 = 1^{lit}$, par exemple.

D'autre part, le brome est purifié par rectifications et lavages à l'eau; puis déshydraté en l'agitant et le faisant digérer avec l'acide sulfurique concentré; puis on le redistille.

Il ne reste plus qu'à procéder à l'expérience calorimétrique. A cet effet, on pèse le brome dans une ampoule, que l'on scelle et que l'on dépose dans un calorimètre en verre.

On prend un volume de la solution du phénol, calculé d'après le poids du brome, de façon à faire réagir les deux corps en proportion équivalente. On amène cette liqueur phénolique à un volume défini, tel que 400^{cc}, par addition d'eau, dans une fiole jaugée. On verse cette solution dans le calorimètre. Les deux composants se trouvent ainsi mis en présence dans les proportions relatives convenables.

On brise alors l'ampoule à brome, à l'aide d'un écraseur léger, formé d'un tube de verre terminé par un plateau à sa partie inférieure. Il faut faire agir l'écraseur bien énergiquement, afin de rendre le système homogène dès le début : sans cela, il se forme des produits secondaires en quantité assez considérable. L'expérience est lente d'ailleurs, et dure à peu près une demi-heure.

Voici les détails de trois expériences calorimétriques :

Numéros des expériences.	Phénol. Poids.	Phénol. Volume de la solution.	Brome. Poids.	Brome. Température initiale.	Brome. Élévation.	Chaleur dégagée
	gr	cc	gr	o	o	Cal
1........	0,1655	400	0,845	10,16	0,307	72,660
2........	0,3118	400	1,5921	9,34	0,557	71,874
3........	0,2486	400	1,2697	10,14	0,447	72,267
				Moyenne vers 10°.......		72,267

Dans l'une des expériences on a dosé l'acide bromhydrique formé, afin de s'assurer que la réaction est bien

conforme avec la théorie et que le poids des produits secondaires est négligeable. 127^{cc} de liqueur ont fourni :

	HBr.	Calculé.
Par le titrage alcalimétrique............	$0^{gr},627$	0,627
Par l'azotate d'argent et la pesée du bromure d'argent.........................	$0^{gr},628$	

Le chiffre $+ 72^{Cal},27$ répond donc bien à la réaction

$C^{12}H^6O^2$ dissous $+ 3Br^2$ liquide
$= C^{12}H^3Br^3O^2$ cristallisé $+ 3HBr$ dissous.

DEUXIÈME PROCÉDÉ. — *Brome pur, phénol dissous, bromure de potassium.*

On a pensé que l'on pourrait obtenir une réaction plus rapide et plus nette, en ajoutant à l'avance à la solution aqueuse de phénol une certaine dose de bromure de potassium (environ 1^{eq} par équivalent de brome employé). Cet artifice avait pour but de dissoudre le brome immédiatement, et de faciliter ainsi sa réaction. En outre, la présence d'un composé intermédiaire, tel que le tribromure de potassium, facilite en général les réactions, surtout s'il est en partie dissocié. C'est ce que l'expérience a vérifié dans le cas actuel.

Donnons le détail de deux expériences : la seconde n'a duré que 11 minutes.

Numéros des expériences.	Phénol. Poids.	K Br. Poids.	Brome. Volume.	Brome. Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.
	gr	gr	cc	gr	o	o	Cal
1........	0,3376	2,5662	400	1,7237	10,875	0,60	71,442
2........	0,9507	21,3	400	4,8549	11,025	1,70	71,932
					Moyenne vers 11°......		71,687

Dans ces conditions, à la vérité, il se forme des produits secondaires, mais la quantité en est insignifiante. En résumé, on a obtenu ainsi à 11° (moyenne de deux expériences) $+ 71^{Cal},69$.

Avec le brome *dissous à l'avance*, on aurait obtenu 3^{Cal},3 de moins, à cause de la chaleur dégagée dans la dissolution préliminaire; soit

Par le premier procédé	68,97
Par le deuxième procédé......	68,39

TROISIÈME PROCÉDÉ. — *Brome dissous et phénol dissous.*

On dissout environ 25^{gr} de brome dans 1^{lit} d'eau et $1^{éq}$ de phénol (95^{gr}) dans 4^{lit}. L'expérience marche plus vite et plus nettement qu'avec le brome pur.

Avant chaque expérience, on introduit la solution de brome dans une fiole, et l'on en place une fraction dans une burette spéciale bouchée à l'émeri; on fait le titrage de cette solution par l'hyposulfite de soude et l'on calcule la quantité correspondante de la solution de phénol. C'est cette quantité que l'on introduit dans le calorimètre, après l'avoir étendue jusqu'à ce que le tout occupe 300^{cc}.

éros nces.	Phenol. Poids.	Phenol. Volume.	Brome. Poids.	Brome. Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	cc	gr	cc	o	o	Cal	min
......	1,5745	300	8,04	300	10,645	1,871	67,645	3
....	1,5745	300	8,04	300	10,700	1,873	67,717	4
....	1,247	300	7,164	300	9,740	1,506	68,748	3
....	1,3509	300	7,164	300	9,870	1,628	68,602	3
....	1,3755	300	7,1143	300	10,635	1,641	67,913	3
....	1,504	300	7,74	300	11,060	1,810	68,505	2
....	1,316	300	6,84	300	10,940	1,576	68,169	2
						Moyenne vers 10°......	68,185	

Comme contrôle, on a dosé dans l'expérience n° 2 l'acide bromhydrique par l'azotate d'argent : on a obtenu 3^{gr},93 au lieu de 4^{gr},07.

En dosant dans le produit substitué le brome (par la chaux au rouge), on a obtenu 72,2 pour 100 (théorie 72,5 pour 100) : ce qui montre que c'est bien du phénol tribromé.

Enfin, dans l'expérience n° 6, on a recueilli et pesé le

tribromophénol formé : on a trouvé $5^{gr},27$ (calculé $5^{gr},30$). Voici comment on a procédé pour cette pesée, qui n'est pas sans quelque complication :

Sitôt l'expérience terminée, le liquide du calorimètre est jeté sur un filtre taré; on lave, on sèche dans le vide jusqu'à pesées constantes.

D'un autre côté, on a mesuré le volume de l'eau de lavages, afin de corriger la pesée de la quantité, d'ailleurs très petite, de tribromophénol dissous.

Ces vérifications, relatives au poids de l'acide bromhydrique formé, à l'analyse du produit substitué et à la pesée même, établissent la correction des expériences.

Quatrième procédé. — *Brome dissous et phenate de soude.*

$$C^{12}H^5NaO^2 \text{ dissous} + 3Br^2 \text{ dissous}$$
$$= 2HBr \text{ dissous} + NaBr \text{ dissous} + C^{12}H^3Br^3O^2 \text{ solide.}$$

Ce procédé est plus prompt encore que les précédents, la réaction étant immédiate.

Pour préparer la solution de phénate, on prend l'une des ampoules pesées renfermant le phénol purifié, on la brise dans un vase, on y ajoute une quantité calculée de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$), et on ajoute de l'eau, de façon à avoir exactement $1^{éq}$ de phénate dans 4^{lit}. C'est cette solution que l'on traite par le brome employé en quantité équivalente. La conduite de l'expérience calorimétrique est la même que dans le cas précédent. Elle a duré 3 minutes.

Phénate.		Brome.		Température		Chaleur
Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	initiale.	Élévation.	dégagée.
$1^{gr},45$	300^{cc}	$7^{gr},08$	300^{cc}	$9°,78$	$1°,539$	$74^{Cal},558$

Pour comparer ce chiffre à ceux des expériences ci-dessus, il faut en retrancher la différence entre les chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide bromhydrique et par le phénol, soit $13,7 - 7,4 = 6,3$. Ce qui nous ramène à $+68^{Cal},26$.

On a donc, en définitive, pour la chaleur dégagée dans la formation du phénol tribromé, les composants étant dissous à l'avance dans l'eau :

	Cal
Premier procédé	68,97
Deuxième procédé..............	68,39
Troisième procédé	68,18
Quatrième procédé.............	68,26
Moyenne...... ..	68,45

Cette réaction, on le répète, se rapporte à tous les corps dissous, excepté le tribromophénol.

§ II. — Formation du phénol bibromé.

PREMIER PROCÉDÉ.

Nous avons d'abord essayé de former ce composé, en faisant agir seulement la proportion équivalente de brome sur le phénol dissous et en procédant comme plus haut,

$$C^{12}H^6O^2 \text{ dissous} + 2Br^2 \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^4Br^2O^2 + 2HBr \text{ dissous}.$$

Nous avons trouvé dans deux essais, vers 10° : $+44^{Cal},40$.

...ros ...s ...ces.	Phénol. Poids.	Phénol. Volume.	Brome. Poids.	Brome. Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	cc	gr	cc	o	o	Cal	min
......	2,2295	300	7,59	300	9,900	1,745	44,554	3
......	2,008	300	6,84	300	11,250	1,561	44,251	3
					Moyenne vers 10°.....		44,402	

Mais ce chiffre n'est qu'approximatif, le produit renfermant une certaine quantité de tribromophénol, facile à isoler par les dissolvants, et par conséquent une dose complémentaire de produits incomplètement substitués.

En effet, le produit obtenu, ayant été analysé (par la chaux), a fourni :

	Pour 100.
Br......	69,36

La théorie donne :

	Pour 100.
Phénol dibromé : brome.....	63,49
Phénol tribromé...........	72,50

Après l'expérience, si l'on décante le liquide qui surnage le produit formé dans le calorimètre, on obtient, après refroidissement, des aiguilles de dibromophénol. Il faudrait donc tenir compte en outre de la chaleur de dissolution de ce dernier corps pour la partie dissoute.

DEUXIÈME PROCÉDÉ. — *Phénate et brome pour dibromophénol.*

$C^{12}H^5NaO^2$ dissous + $2Br^2$ dissous
= HBr dissous + NaBr dissous + $C^{12}H^4Br^2O^2$ solide.

Phénate.		Brome.					
Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
2gr,9	300cc	8gr	300cc	16°,130	2°,165	52Cal,442	2min

On en déduit pour la réaction du brome sur le phénol lui-même : +46,14.

Mais ce chiffre n'est pas plus sûr que le précédent, et cela pour les mêmes motifs exposés ci-dessus.

TROISIÈME PROCÉDÉ. — *Monobromophénate et brome dissous, pour dibromophénol.*

$C^{12}H^4BrNaO^2$ dissous + Br^2 dissous
= NaBr dissous + $C^{12}H^4Br^2O^2$ solide.

Monobromophénate.		Brome.					
Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
10gr,603	300cc	8gr,7	300cc	16°,350	2°,700	30Cal,070	2m

Mais ce procédé n'est pas plus sûr que le précédent, toujours à cause de la formation de plusieurs produits simultanés.

QUATRIÈME PROCÉDÉ. — *Phénol bibromé (sel de soude) et brome dissous, pour tribromophénol.*

Nous avons pensé qu'il était préférable de suivre une marche inverse, et de profiter de la grande stabilité du tribromophénol pour le former avec le dibromophénol préparé à l'avance. On a ainsi un état initial et un état final également bien définis. La chaleur totale de formation du tribromophénol étant d'ailleurs connue exactement, on déduit aisément du résultat précédent la chaleur de formation du dibromophénol.

Dans ce cas encore, la réaction directe marche mal; mais on réussit très bien en opérant sur le sel de soude du phénol bibromé, dissous dans l'eau à l'avance, et conformément à l'artifice déjà suivi plus haut avec le phénate de soude. La grande stabilité du phénol tribromé permet d'arrêter la réaction à un terme défini :

$$C^{12}H^{2}Br^{2}NaO^{2} \text{ dissous} + Br^{2} \text{ dissous}$$
$$= NaBr \text{ dissous} + C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2} \text{ solide.}$$

La préparation du dibromophénate est identique à celle du phénate. On prépare d'ailleurs ce produit pour chaque expérience.

…iros …s …ces.	Bibromophénate. Poids.	Bibromophénate. Volume.	Brome. Poids.	Brome. Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	cc	gr	cc	o	o	Cal	min
……	4,7088	300	2,74	300	9,610	0,877	30,903	2
……	3,6348	300	2,12	300	10,220	0,682	31,133	3
……	12,0168	300	7,017	300	16,500	2,218	30,625	3
					Moyenne vers 10°……		30,887	

Cette moyenne s'applique à la réaction suivante :

$$C^{12}H^{3}NaBr^{2}O^{2} \text{ dissous } (12^{gr} \text{ environ dans } 300^{cc})$$
$$+ Br^{2} \text{ dissous} = C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2} + NaBr \text{ dissous.}$$

Pour passer de là à la chaleur dégagée par la substitution

opérée sur le phénol bibromé, il suffit de retrancher différence entre la chaleur de neutralisation de l'ac bromhydrique par la soude et celle du phénol bibromé.

Or, on a trouvé directement :

$C^{12}H^4Br^2O^2$ solide + NaO étendue
= $C^{12}H^3NaBr^2O^2$ dissous + HO, dégage... $4^{Cal},84$

D'ailleurs

$13,7 - 4,84 = + 8,36 + 30,89 - 8,96 = + 21^{Cal},93.$

Telle est la chaleur dégagée par la réaction

$C^{12}H^4Br^2O^2$ solide + Br^2 dissous
= $C^{12}H^3Br^3O^2$ solide + HBr dissous.

En la retranchant de +68,45, valeur obtenue p haut pour le phénol tribromé, on a la quantité ch chée; c'est-à-dire la chaleur de formation du phénol bromé

$C^{12}H^6O^2$ dissous + $2Br^2$ dissous
= $C^{12}H^4Br^2O^2$ solide + $2HBr$, dégage.. $+46^{Cal},52$

nombre que nous adopterons comme le plus exact.

§ III. — Phénol monobromé.

Premier procédé.

En faisant agir $2^{éq}$ de brome dissous sur le phén sous ($1^{éq} = 5^{lit}$), nous avons obtenu vers 10° (trois riences) : $+ 22^{Cal},43$.

Numéro des expériences.	Phénol.		Brome.		Température	
	Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	initiale.	Élévation.
	gr	cc	gr	cc	o	o
1.........	4,371	300	7,44	300	9,970	1,743
2.........	4,5296	300	7,71	300	10,245	1,771
3.........	4,0185	300	6,84	300	11,520	1,546

Moyenne vers 10°....

Mais l'état final des produits n'est pas suffisamment défini. En effet, le produit brut déposé dans le calorimètre ayant été analysé (par la chaux) a donné:

	Pour 100.
Br.....................	58,66

La théorie indique:

	Pour 100.
Phénol monobromé, brome...	46,24
Phénol dibromé............	63,49

Mais ce produit ne répond qu'à une fraction des composés formés, une grande partie de phénol monobromé demeurant dissous, ainsi que le phénol inattaqué.

Le produit précipité était lui-même un mélange : ce que l'on a vérifié encore de la façon suivante :

En chauffant ce produit avec de l'eau, puis en décantant, on voit se former des aiguilles de dibromophénol et de tribromophénol. L'analyse de ce nouveau mélange (par la chaux) a donné :

	Pour 100.
Br......................	68,89

La théorie indique :

	Pour 100.
Dibromophénol bromé.......	63,49
Tribromophénol............	72,50

Le produit monobromé, au contraire, est demeuré en grande partie dissous.

Le produit liquide formé dans le calorimètre distille à 230° (pression ordinaire), mais en se décomposant en grande partie. Le produit distillé renfermait :

	Pour 100.
Br.....................	56,51

Tout ceci atteste la formation simultanée de plusieurs produits.

Le chiffre $+22,43$ s'applique donc seulement à la valeur du brome substitué. Il est d'ailleurs trop faible, à cause de la solubilité des deux premiers phénols substitués. En effet, l'expérience n° 2 étant répétée dans un verre, de façon à permettre la récolte du produit, on a trouvé que le produit liquide formé pesait $2^{gr},334$, au lieu de $8^{gr},336$. Ceci montre que les trois quarts des produits demeurent dissous, ces produits étant constitués par du phénol monobromé et du phénol inattaqué : circonstance qui comporterait une correction de 3^{Cal} à 4^{Cal}.

En résumé, les résultats obtenus par ce premier procédé nous paraissent devoir être rejetés.

Deuxième procédé. — *Phénate de soude et brome dissous.*

La réaction est plus rapide et dure à peine 1 minute.

Phénate.		Brome.					
Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
$5^{gr},945$	300^{cc}	$8^{gr},2$	300^{cc}	$16^{\circ},900$	$2^{\circ},415$	$28^{Cal},525$	1^{min}

En retranchant la différence des chaleurs de neutralisation, soit 6,3, on obtient $+28,23$ pour la réaction. Mais elle n'est pas mieux définie que plus haut : une fraction du phénol se changeant en produits de substitution plus avancée, tandis qu'une fraction corrélative demeure inattaquée. Une portion considérable de phénol et de phénol monobromé reste d'ailleurs dissoute. Ce procédé a donc dû être écarté comme le premier.

Tous ces détails montrent quelles difficultés présente l'étude thermique des phénomènes de substitution.

Troisième procédé. — *Monobromophénate et brome dissous.*

Nous avons eu recours alors au même artifice que ci-dessus, c'est-à-dire que nous avons transformé le monobromophénate de soude, préparé à l'avance, en phénol tribromé,

par une dose de brome équivalente : le produit initial et le produit final étant bien définis dans ces conditions, le résultat peut être regardé comme correct.

$C^{12}H^4BrNaO^2$ dissous $+$ $2Br^2$ dissous
$= HBr$ dissous $+$ $NaBr$ dissous $+$ $C^{12}H^3Br^3O^2$ solide, vers 10°.

Numéros des expériences.	Monobromophénate.		Brome.		Température		Chaleur	Durée.
	Poids.	Volume.	Poids.	Volume.	initiale.	Élévation.	dégagée.	
	gr	cc	gr	cc	o	o	Cal	min
....	4,3144	300	7,08	300	9,650	1,850	50,635	2
....	3,6903	300	6,06	300	10,430	1,610	51,518	2
					Moyenne......		51,076	

On a d'ailleurs pour la neutralisation du phénol monobromé

$C^{12}H^5BrO^2$ liquide $+$ NaO étendue. . . . . $+7^{Cal},43$
» solide » . . . . $+4^{Cal},42$

En retranchant $+13^{Cal},7-4^{Cal},4=+9^{Cal},3$ du nombre précédent, on obtient, en définitive, pour la réaction

$C^{12}H^5BrO^2$ solide $+$ $2Br^2$ dissous
$= C^{12}H^3Br^3O^2$ solide $+$ $2HBr$ dissous,

la valeur

$$+51^{Cal},1-9^{Cal},3=+41^{Cal},8.$$

QUATRIÈME PROCÉDÉ. — *Monobromophénol et brome dissous, pour tribromophénol.*

C'est la même expérience, sauf l'emploi du phénol monobromé, au lieu de son sel de soude. La réaction est la suivante :

$C^{12}H^5BrO^2$ $+$ $2Br^2$ dissous
$= 2HBr$ dissous $+$ $C^{12}H^3Br^3O^2$ solide.

Le composé, étant susceptible de surfusion, peut être obtenu soit liquide, soit solide, à la température ordinaire. Nous avons opéré sur les deux.

Première expérience. — *Phénol monobromé solide.*

On introduit le monobromophénol solide dans le calorimètre contenant de l'eau, et on ajoute le brome dissous.

nol monobromé.		Brome					
ids.	Volume.	Poids.	Volume.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Duré
,032	300^{cc}	excès	300^{cc}	10°,080	1°,220	$+42^{Cal},245$	12^{m}

Dans cette expérience, il a fallu employer un excès de brome, parce que la longue durée de l'opération fait craindre une perte de brome par évaporation. Mais ici se présente une autre cause d'erreur que nous avons dû examiner. En effet, l'excès du brome est susceptible de former du tribromophénol bromé, corps dont la production est lente et difficile. Rappelons d'ailleurs que l'une des modifications de ce composé est insoluble dans la soude et l'autre soluble. Pour discuter cette cause d'erreur, nous avons traité le produit par la soude, puis reprécipité le produit et nous l'avons analysé. Voici les résultats observés.

Tout d'abord, on a réussi à dissoudre dans la soude le produit formé dans le calorimètre : ce qui exclut la première modification du tribromophénol bromé. On a reprécipité la liqueur par l'acide chlorhydrique, et l'on a fait l'analyse du corps précipité.

L'analyse (par la chaux) a donné :

	Pour 100.	Théorie pour 100.
Br..................	71,99	72,50

Ce résultat prouve que la cause d'erreur redoutée d'a-bord n'est pas intervenue dans les conditions de nos expé-riences; c'est-à-dire qu'il ne s'était pas formé de produi plus avancé, en proportion sensible.

Le nombre +42,24 peut donc être regardé comme exac On doit observer qu'il s'écarte à peine de + 41,8, obter par le troisième procédé.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — *Phénol monobromé liquide.*

Phénol.		Brome.		Température		Chaleur	
ids.	Volume.	Poids.	Volume.	initiale.	Élévation.	dégagée.	Durée.
,0316	300^{cc}	$5^{gr},6$ (excès)	300^{cc}	$13^{o},440$	$1^{o},310$	$+45^{Cal},359$	4^{min}

En retranchant la chaleur de fusion du phénol monobromé, soit $+3^{Cal},01$, conformément à ce qui a été établi plus haut, on obtient en définitive : $+42^{Cal},35$, ce qui concorde.

Voici les trois nombres observés rapportés au phénol monobromé solide :

D'après le sel de soude	+41,80
D'après le phénol monobromé solide.	+42,24
» » liquide.	+42,35
Moyenne.......	+42,13

Nous adopterons cette moyenne.

On en déduit pour la chaleur de formation du phénol monobromé

$$C^{12}H^{6}O^{2} \text{ dissous} + Br^{2} \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^{5}BrO^{2} \text{ solide} + HBr \text{ dissous};$$
$$+68^{Cal},45 - 42^{Cal},13 = +26^{Cal},32.$$

En résumé, nous avons obtenu, pour les trois degrés successifs de la substitution bromée dans le phénol :

$$C^{12}H^{6}O^{2} \text{ dissous} + Br^{2} \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^{5}BrO^{2} \text{ solide} + HBr \text{ dissous}. \quad +26^{Cal},3$$
$$C^{12}H^{6}O^{2} \text{ dissous} + 2Br^{2} \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^{4}Br^{2}O^{2} \text{ solide} + 2HBr \text{ dissous}. \quad +46^{Cal},5$$
$$C^{12}H^{6}O^{2} \text{ dissous} + 3Br^{2} \text{ dissous}$$
$$= C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2} \text{ solide} + 3HBr \text{ dissous}. \quad +68^{Cal},4$$

Ces nombres sont à peu près proportionnels, quoique suivant une progression légèrement décroissante.

Pour les rendre plus comparables, rapportons-les d'abord aux corps séparés de l'eau, les phénols étant solides, le brome et l'hydracide gazeux, c'est-à-dire l'état du corps correspondant comparable :

$C^{12}H^6O^2$ solide + Br^2 gaz = $C^{12}H^5BrO^2$ solide + HBr gaz . . . +12
$C^{12}H^6O^2$ solide + 2Br^2 gaz = $C^{12}H^5Br^2O^2$ solide + 2HBr gaz . . +20
$B^{12}H^6O^2$ solide + 3Br^2 gaz = $C^{12}H^5Br^2O^2$ solide + 3HBr gaz . . +31

Ces trois valeurs sont sensiblement proportionnelles aux nombres équivalents de brome substitué, chaque équivalent développant à peu près $+10^{Cal},5$.

La proportionnalité paraît d'ailleurs s'arrêter là : la formation du phénol quadribromé répondant à des phénomènes spéciaux, sur lesquels nous reviendrons et, à ce qu'il semble, à un chiffre inférieur d'après nos mesures; cette double circonstance rend compte jusqu'à un certain point de la stabilité prépondérante du phénol tribromé.

Observons encore que le chiffre +10,5 est à peu près le tiers de celui qui répond à la formation de l'acide bromhydrique par ses éléments :

H^2 + Br^2 gaz = HBr + HBr . . . . $+27^{Cal},0$

On voit par là que la substitution pure et simple du brome à l'hydrogène, telle que

$C^{12}H^6O^2$ solide + Br^3 gaz = $C^{12}H^2Br^3O^2$ solide + H^3 gaz,

absorberait $-3^{Cal} \times 3$: ce qui signifie que la formation des phénols substitués n'a pas lieu par une opération directe, mais en vertu d'une double décomposition, et aux dépens de l'énergie mise en jeu dans la formation de l'acide bromhydrique.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOLS BROMÉS;

PAR M. E. WERNER.

J'ai fait une nouvelle étude des phénols bromés et j'en ai mesuré la chaleur de fusion, la chaleur spécifique et la chaleur de neutralisation.

§ 1. — Phénol monobromé.

1. Décrivons d'abord la préparation de ce corps, conformément d'ailleurs à des indications connues. Mais il est utile de bien définir le corps sur lequel j'ai opéré.

On prend pour $1^{éq}$ de phénol $2^{éq}$ de brome et l'on dirige, à l'aide d'un courant d'air, les vapeurs du brome dans le phénol cristallisé. On lave à l'eau le produit liquide obtenu, on dissout dans la soude, on précipite par l'acide chlorhydrique sec et on lave de nouveau. On distille dans le vide, jusqu'à ce que le point d'ébullition soit constant.

Le phénol monobromé que j'ai obtenu bout à 137° sous la pression de $0^m,028$. Le produit recueilli est liquide et peut rester ainsi en surfusion jusqu'à 12°. Il se prend en masse par l'agitation et surtout par l'addition d'un cristal de monobromophénol.

L'analyse (par la chaux) donne 46,15 pour 100 Br (théorie 46,24 pour 100). Dans une expérience on a pris :

Phénol	200^{gr}
Br	340^{gr}

On a obtenu 320^{gr} du produit brut au lieu de 368^{gr}, après purification 235^{gr}.

2. *Point de fusion* : 64°. — Pour cette détermination on a d'abord opéré en introduisant dans un vase à double paroi, plein d'eau, chauffé au bain de sable, un tube contenant du monobromophénol. Quand le monobromophénol commença à fondre, le thermomètre du bain marquait 64°.

L'appareil dans les mêmes conditions se trouvait dans le bain chauffé à 64° environ; le monobromophénol était liquide; on y ajoute un petit cristal : la matière se solidifie et le thermomètre intérieur marque exactement 64°.

3. *Chaleur de fusion*. — Elle s'obtient, comme il va être dit, en dissolvant dans la soude le phénol monobromé solide et le phénol liquide par surfusion, à une seule et même température. La différence des deux nombres pour l'équivalent (173^{gr}) obtenu, soit $3^{Cal},01$, représente la *chaleur de fusion moléculaire* vers 13°. Deux déterminations faites vers 64°, d'après la chaleur totale abandonnée par ce corps entre deux limites, la cristallisation ayant été déterminée à l'aide du cristal, ont donné 3,655 et 3,44.

Ce nombre varie, comme on voit, avec la température; ce qui résulte de l'inégalité des deux chaleurs spécifiques solide et liquide du corps en expérience. Vers 64°, il faut donc augmenter en valeur absolue le chiffre obtenu à 12° du produit obtenu en multipliant l'intervalle des températures (64°-12°) par la différence des deux chaleurs moléculaires [1]. Ce serait un accroissement de 9,47 dans le cas actuel, d'après les mesures de la chaleur spécifique solide; soit 3,48 : ce qui concorde suffisamment avec l'évaluation précédente.

4. *Chaleur spécifique*. — Les déterminations étaient faites dans une bouteille de platine, par le procédé de M. Berthelot [2].

---

(1) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 421.
(2) *Ibid.*, t. I, p. 276.

Phénol monobromé liquide (en surfusion) : $39^{gr},864$.

Numéros des expériences.	Eau du calorimètre	Température initiale.	Élévation.	Chaleur spécifique.	Durée.	Limites.
	cc	o	o	Cal	m	o o
1.....	400	15,17	2,097	0,3150	7	(19,5-77)
2.....	400	15,08	1,867	0,3165	10	(18,0-69)
			Moyenne....	0,3157 (18°-77°)		

On en déduit la chaleur spécifique moléculaire : 54,6.

Monobromophénol solide : $28^{gr},9833$.

Numéros des expériences.	Eau.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur spécifique.	Durée.	Limites.
	cc	o	o	Cal	m	o o
1...	400	10,82	1,026	0,2605	15	(13,5-51,5)
2...	400	11,30	0,894	0,2676	14	(14,5-47,0)
			Moyenne....	0,2640 (13°,5-51°,5)		

Ce qui donne pour la chaleur moléculaire : 45,9.

5. *Chaleur de neutralisation*. — On introduit dans le calorimètre la solution de soude ($1^{éq} = 4^{lit}$), on jette le produit solide ou on verse le produit liquide et on mélange avec l'écraseur de platine.

1° *Phénol monobromé liquide* ($NaO = 4^{lit}$).

Numéros des expériences.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	o	o	Cal	m
1...	6,725	14,06	1,79	7,434	5
2...	6,000 (au lieu de 6,4875)	13,2	1,656	7,426	3
			Moyenne....	+7,430 (v. 13°)	

2° *Phénol monobromé solide* ($NaO = 4^{lit}$).

Numéros des expériences.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Duré
1...	6,6732 (au lieu de 6,725 c'est-à-dire excès de soude) gr	9,8 °	1,06 °	4,425 Cal	6 m
2...	excès de phénol	10,18	1,08	4,420	5
3...	5,776 au lieu de 6,4875 c'est-à dire excès de soude	12,79	0,95	4,425	4
		Moyenne. ...		+4,423 (v. 11	

3° *Phénol monobromé dissous* ($NaO = 2^{lit}$).

Numéros des expériences.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Duré
1....	$4^{gr},6915$	$15°,30$	$0°,392$	$+8^{Cal},095$	1^{m}

6. *Solubilité.* — $14^{gr},22$ par litre à 15°.

On a titré la liqueur par la solution de brome, de façon à transformer en phénol tribromé. La solution de brome elle-même a été titrée par l'hyposulfite de soude.

7. *Chaleur de dissolution.*

Phénol monobromé solide.

Numéros des expériences.	Poids.	Eau.	Température initiale.	Abaissement.	Chaleur de dissolution.	Duré
	gr	cc	°	°	Cal	m
1...	4,94	400	14,78	0,224	−3,191	7
2...	2,553	400	15,12	0,113	−3,115	6

Dans l'expérience n° 1 on a pris $5^{gr},542$, mais tout n'était pas dissous. C'est d'après le titrage qu'on a trouvé $4^{gr},94$ dissous.

Dans l'expérience n° 2 tout avait été dissous.

Ces chiffres sont un peu inférieurs à —3,66, obtenus par la méthode de la neutralisation. Cette seconde méthode me semble préférable, parce que les expériences sont rapides, totales, et reposent sur des variations thermométriques plus considérables.

§ 2. — Phénol dibromé.

1. *Préparation.* — On prend 4éq de brome pour 1éq de phénol et on suit le même mode opératoire que pour le phénol monobromé. Le produit cristallisé obtenu est lavé à l'eau, dissous dans la soude, précipité par HCl et lavé de nouveau. On distille dans le vide. Le produit peut rester en surfusion jusqu'à 12°.

Point d'ébullition : 154° à $0^m,047$.

L'*analyse* a donné (par la chaux) 63,40 pour 100 Br (théorie 63,49 pour 100).

Dans une expérience on a pris 147gr de phénol, 504gr de brome et l'on a obtenu 362gr dibromophénol brut, au lieu de 394gr.

2. *Point de fusion* 40°. — A cette température il ne se solidifie pas immédiatement quand on jette un cristal.

3. *Chaleur de neutralisation.*

Phénol dibromé liquide (NaO = 4lit).

Numéros des expériences.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	o	o	Cal	m
1...	9 (au lieu de 9gr,45)	12,68	1,949	8,487	11
2...	9	12,475	1,934	8,430	9
			Moyenne.....	+8,458	(v. 12°)

Phénol dibromé solide (NaO = 4lit).

Numéros des expériences.	Poids.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Durée.
	gr	o	o	Cal	m
1.......	9,586	12,62	1,21	5,018	6
2.......	9,5893	10,465	1,145	4,844	5
			Moyenne.....	4,931	(v. 12°)

4. *Chaleur de fusion.* — D'après les chiffres précédents, la chaleur de fusion moléculaire à 12° est égale à 3,527.

5. *Chaleur spécifique.* — Méthode de la bouteille de platine.

Phénol dibromé liquide (en surfusion) $47^{gr},403$.

Numéros des expériences.	Eau.	Température initiale.	Élévation.	Chaleur spécifique.	Durée.	Limite
	cc	o	o	Cal	m	o
1......	400	15,485	1,849	0,2432	9	(18,5-
2......	400	15,64	1,685	0,2441	8	(18,5-
			Moyenne....	0,2436 (18°,5-73°)		

La chaleur spécifique moléculaire est donc 61,4.

6. *Solubilité*. — Par titrage au moyen du brome, $1^{gr},94$ par litre à 15°.

§ 3. — Phénol tribromé.

1. *Préparation*. — On le prépare à la manière ordinaire en faisant agir la solution de Br sur la solution de phénol ($6^{éq}$ de brome et $1^{éq}$ de phénol). On lave et on fait cristalliser dans l'alcool absolu. Analyse : 72,43 pour 100 Br (théorie 72,50 pour 100).

2. *Point de fusion* 92°. — On opère de la même manière qu'avec le monobromophénol.

3. *Chaleur de neutralisation*.

Phénol tribromé solide ($NaO = 4^{lit}$).

Numéros des expériences.	Poids.		Température initiale.	Élévation.	Chaleur dégagée.	Du
	gr		o	o	cal	
1...	12,8676		13,115	1,28	5,300	5
2...	10,72	(au lieu de 12,41)	13,21	1,15	5,522	2
			Moyenne.....		5,411 (v. 1	

Dans l'expérience n° 1 on avait mis le tribromophénol dans le calorimètre avec de l'eau et on a ajouté la solution de soude ($1^{éq} = 2^{lit}$). La quantité d'eau avait été calculée pour avoir $1^{éq}$ de sel $= 4^{lit}$.

Dans l'expérience n° 2 on a mis la soude ($1^{éq} = 4^{lit}$) dans le calorimètre.

4. *Solubilité*. — $0^{gr},07$ par litre à 15° (titrage par la baryte).

Résumons en quelques lignes les résultats de ce travail.

1° Les *points de fusion* des phénols sont les suivants :

Phénol $C^{12}H^6O^2$	....	+ 42°
» monobromé $C^{12}H^5BrO^2$	....	+ 64
» bibromé $C^{12}H^4Br^2O^2$	.....	+ 40
» tribromé $C^{12}H^3Br^3O^2$	......	+ 92

On remarquera qu'ils ne s'accroissent pas d'une façon continue, le phénol bibromé étant inférieur au monobromé. M. Jungfleisch a déjà remarqué une anomalie analogue dans la série de la benzine.

2° Les *solubilités dans l'eau* vers 15° ont été trouvées :

	Par litre.
	gr
$C^{12}H^5BrO^2$	14,22
$C^{12}H^4Br^2O^2$	1.94
$C^{12}H^3Br^3O^2$	0,07

Elles décroissent à mesure que la substitution devient plus avancée, conformément aux analogies.

3° Les *chaleurs de fusion* augmentent au contraire en valeur absolue avec la proportion du brome, et cela à peu près proportionnellement :

$C^{12}H^6O^2$	− 2,34
$C^{12}H^5BrO^2$	− 3,01
$C^{12}H^4Br^2O^2$	− 3,51

4° De même les *chaleurs de dissolution* :

$C^{12}H^6O^2$	− 2,1
$C^{12}H^5BrO^2$	− 3,11

5° Les *chaleurs spécifiques moléculaires* ont été trouvées :

	Solide.	Liquide.
$C^{12}H^5BrO^2$	45,9	54.6
$C^{12}H^4Br^2O^2$	»	61,4

6° Les *chaleurs de neutralisation*. — On a trouvé :

	Solide.	Liquide.	Dissous.	
Phénol $C^{12}H^6O^2$	+5,3	+7,4	+7,5	(Berthelot
» $C^{12}H^5BrO^2$....	+4,4	+7,4	+8,0	»
» $C^{12}H^4Br^2O^2$...	+4,9	+8,4	»	»
» $C^{12}H^3Br^3O^2$...	+5,4	»	»	»

On voit que les chaleurs de neutralisation du phénol et de ses dérivés sont à peu près les mêmes dans l'état solide et dans l'état liquide. Il serait intéressant de les comparer dans l'état dissous. En effet, les phénols chlorés et les phénols nitrés ne diffèrent pas beaucoup entre eux et avec le phénol solide, d'après les mesures de MM. Berthelot et Louguinine; tandis que les différences s'accentuent avec le degré de substitution dans l'état dissous.

	Solide.	Dissous.
$C^{12}H^6O^2$	+5,3	+ 7,5
$C^{12}H^5(AzO^4)O^2$ (ortho)..	»	+ 9,3
$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$........	+6,6	+13,7
$C^{12}H^6O^2$	+5,3	+ 7,5
$C^{12}H^5ClO^2$ (méta)	+7,1	+ 7,8
$C^{12}H^4Cl^2O^2$ (méta)	+4,8	+ 9,1

C'est justement la dissolution, c'est-à-dire l'union du corps avec l'eau, qui développe les diversités dans le caractère acide, lequel s'accroît de plus en plus à mesure que la substitution par les éléments électronégatifs devient plus avancée.

C'est avec le plus grand empressement que je saisis l'occasion pour exprimer ici ma profonde reconnaissance à l'éminent maître, M. Berthelot, qui m'a admis dans son laboratoire et ne cesse de me prodiguer ses conseils.

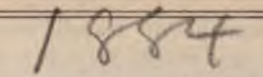


TABLE DES MATIÈRES,

TOME III (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME III (6e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I, II, III. — Composition chimique et valeur alimentaire des diverses parties du grain de froment.

ERRATA.

Page 79, ligne 23, *au lieu de* MgCl, MgO, 14HO, *lisez* MgCl, 10MgO, 14HO.

9517 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.



[illegible]

PLANCHES.

Pl. I, II, III. — [illegible]
[illegible]

ERRATA.

Page 79, ligne [illegible], au lieu de [illegible]

[illegible] Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, [illegible]

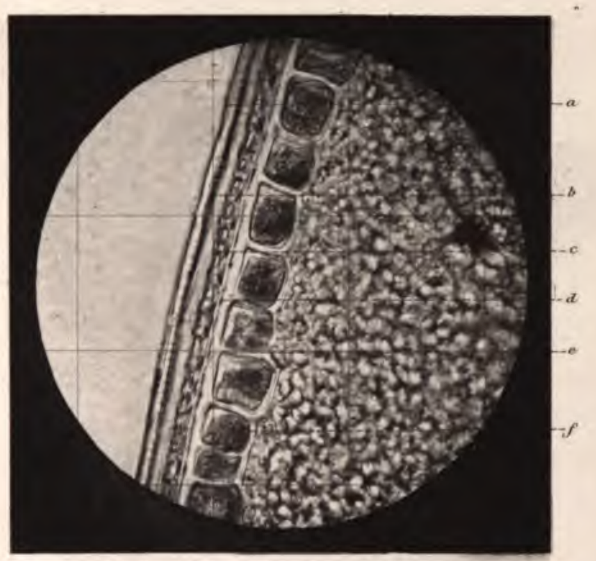


Fig. 3 _ Enveloppe du grain vue en coupe longitudinale (agr^{t}. = 180 diam.)

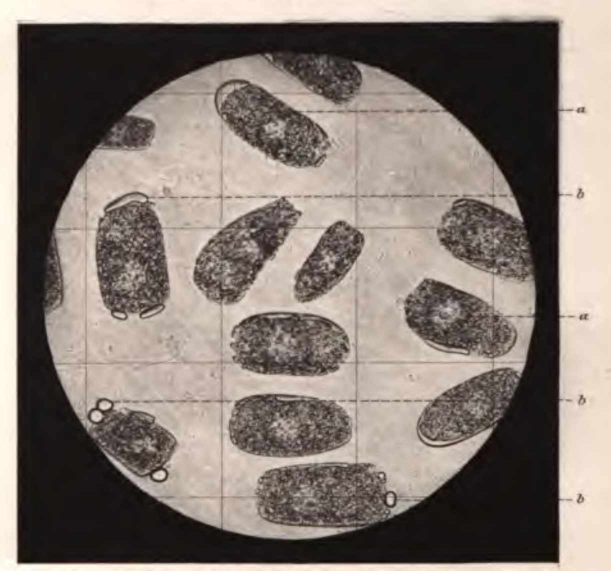


Fig. 6 _ Cellules du tégument séminal détachées par la potasse (agr^{t}. = 180 diam.)

Imp. L. Eudes.

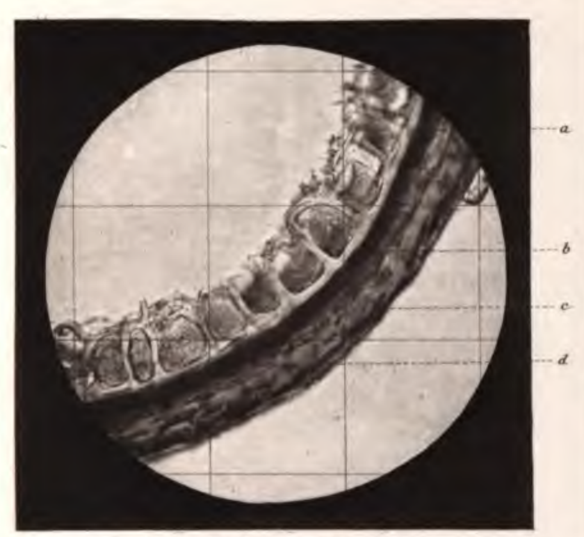


Fig. 9.— Enveloppe ayant traversé l'appareil digestif de l'homme (agr^t. 180 diam.)

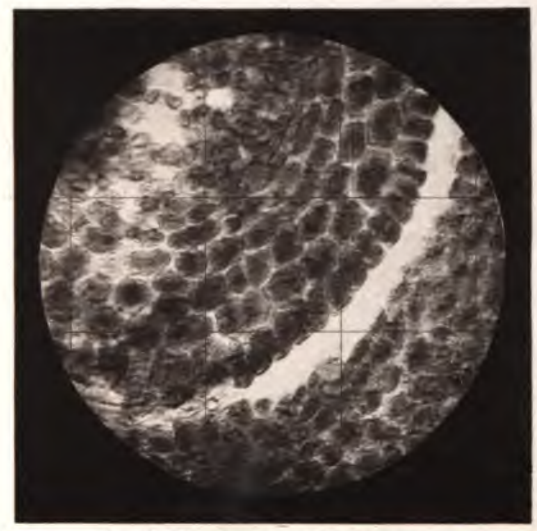


Fig. 12.— Coupe transversale du germe prise à la radicule (agr^t. 180 diam.)

Imp. L. Eudes.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES [illegible]

PLANCHES.

Pl. I, II, III. — [illegible]

[illegible]

Page 79, ligne [illegible]

[illegible] Paris. — Imprimerie de [illegible]

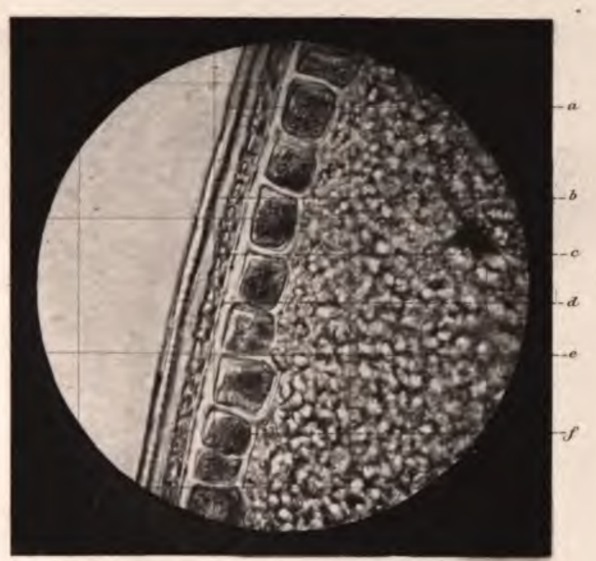


Fig. 3 _ Enveloppe du grain vue en coupe longitudinale (agr^{t} = 180 diam.)

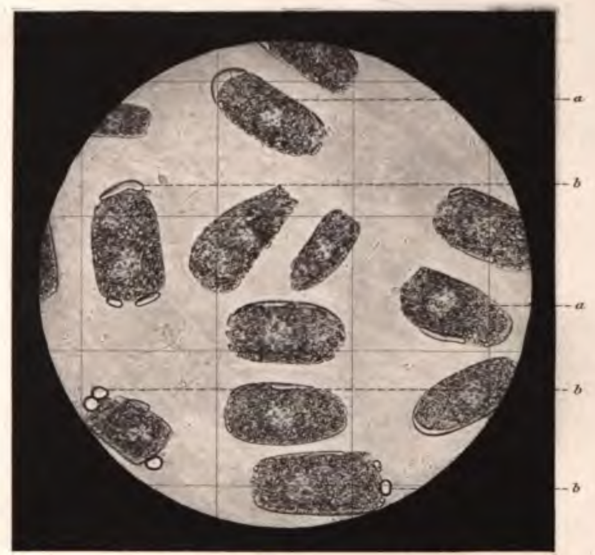


Fig. 6 _ Cellules du tégument séminal détachées par la potasse (agr^{t} = 180 diam.)

Imp. L. Eudes.



